

Étude physico-chimique de quelques complexes mercuro-sériques

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 9 Mars 1942

PAR

SIMONE CALLON

Pharmacien

Interne en Pharmacie des Hôpitaux de Montpellier

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION : PHARMACIE)

JURY : { MM. CANALS, Professeur, *Président*.
JAULMES, Prof.
GRANGER, Chargé de cours. } *Assesseurs.*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1942



CA
10

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE
DE QUELQUES COMPLEXES
MERCURO-SÉRIQUES

Étude physico-chimique de quelques complexes mercuro-sériques

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le Mars 1942

PAR

SIMONE CALLON

Pharmacien

Interne en Pharmacie des Hôpitaux de Montpellier

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(MENTION : PHARMACIE)

JURY : { MM. CANALS, Professeur, *Président*.
JAULMES, Prof.
GRANGER, Chargé de cours. } *Assesseurs.*

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ
(Pierre-Rouge)

1942

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☞)	<i>Doyen.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☞) ☞. C. ✱. G. O. ✱)	<i>Assesseur.</i>
TOURRETTE (I. P. ☞)	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM.

A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☞)	<i>Pharm. galénique et industrielle.</i>
C. HOLLANDE (I. P. ☞)	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
A. JUILLET (I. P. ☞)	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☞, ☞, C. ✱, G. O. ✱)	<i>Pharmacie chimique.</i>
E. CANALS (I. P. ☞)	<i>Physique.</i>
P. JAULMES (A. ☞)	<i>Analyse et Toxicologie.</i>
R. DOLIQUE (A. ☞)	<i>Chimie minérale.</i>
R. GRANGER, chargé du cours	<i>Chimie biologique</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. ☞, ☞)

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.

F. JADIN (O. ✱, I. P. ☞), Doyen honoraire de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.
M. MOUSSERON, (A. ☞) professeur à la Faculté des Sciences.

MAITRE DE CONFÉRENCES

M. J. GIROUX

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

MM.

A. JUILLET (I. P. ☞)	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☞, ☞, C. ✱, G. O. ✱)	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
E. CANALS (I. P. ☞)	<i>Hydrologie.</i>
R. DOLIQUE (A. ☞)	<i>Chimie organique.</i>
P. JAULMES (A. ☞)	<i>Toxicologie.</i>
J. GIROUX	<i>Zoologie.</i>
J. SUSPLUGAS	<i>Cryptogamie.</i>
L. ASTRUC	<i>Législation pharmaceutique.</i>

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRÉ (I. P. ☞)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
SUSPLUGAS	<i>Histoire naturelle.</i>
CASTEL	<i>Chimie.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui sont présentées.



A MES PARENTS

En témoignage de profonde affection.

MEIS

AMICIS

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CANALS

Professeur de Physique à la Faculté de Pharmacie

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JAULMES

Professeur de Chimie analytique et de Toxicologie
à la Faculté de Pharmacie

A MONSIEUR GRANGER

Chargé de Cours à la Faculté de Pharmacie

AVANT-PROPOS

C'est à notre Maître et Président de Thèse, Monsieur le Professeur CANALS, que nous devons l'honneur de présenter aujourd'hui ce travail. Il nous a accueillie dans son laboratoire avec une grande bienveillance et nous a guidée avec bonté dans toutes nos recherches. Qu'il daigne accepter cette thèse en gage d'une profonde gratitude et d'un respectueux attachement.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur JAULMÈS, qui a bien voulu siéger à ce jury, à Monsieur GRANGER qui a souvent fait preuve à notre égard d'une bienveillante attention.

Nous adressons aussi nos remerciements à Monsieur le Professeur GIROUX qui a dirigé nos conférences d'Internat, conférences dont nous garderons longtemps le souvenir ; à Monsieur IRRISOU, Pharmacien en Chef, qui nous a accueillie comme Interne à la Pharmacie des Hôpitaux.

Que Monsieur le Doyen ASTRUC et nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie soient assurés de notre reconnaissance pour l'enseignement qu'ils nous ont donné et leur bienveillance à notre égard.

Nous n'aurions garde d'oublier nos camarades de l'Internat. Qu'ils trouvent ici l'expression d'une affectueuse amitié.

INTRODUCTION

En 1936, Hector DIACONO recherchait si les complexes obtenus par précipitation du sérum par les sels mercuriels ou cupriques, conservaient les propriétés biologiques des sérums dont ils étaient issus. De ses premières recherches, il découle que, hémolysines, antitoxines, immunisines sont entraînées par ces complexes. Un peu plus tard, il démontrait que les agglutinines ne sont pas détruites en traitant des sérums agglutinants par du chlorure mercurique ou du sulfate de cuivre.

L'action de la plupart des éléments métalliques au sein d'un complexe organique est connue. Qu'il nous suffise de citer la présence et l'action du fer dans l'hémoglobine, du magnésium dans la chlorophylle et la sucrase, du zinc dans les venins de serpents. La présence et le rôle de ces « infiniment petits chimiques », sont aujourd'hui parfaitement étudiés.

Des recherches poussées ont conduit, ces dernières années, les organiciens à établir toute une série de composés organo-métalliques, composés dans lesquels un métal fait partie intégrante de la molécule organique, venant ainsi allonger la liste des composés organo-métalloïdiques bien connus dont les arsines et arsénines sont les types principaux. Parmi les plus importantes de ces combinaisons organo-métalliques, citons les composés organo-mercuriques. A côté des sels organiques vrais du mercure (acétate, benzoate, aminopropionate), nous trouvons l'acétate de phénylmercure où Hg^{++} est lié par une valence à un

atome de carbone d'un noyau aromatique, et par l'autre à un élément inorganique et les dérivés mercurés d'amines aromatiques ou d'éthers d'acides aminés. Dernièrement, JESSEREN et LIEBEN ont obtenu, avec la caséine, en milieu alcalin, un composé cobaltique stable, et un composé aurique.

Si beaucoup de ces corps ont pu être préparés et leurs constitutions étudiées, par contre, il n'en est pas de même de toute une série de complexes protidiques. Pourtant, il est un fait certain : c'est qu'un grand nombre de métaux lourds se combinent aux matières protéiques. Cette propriété est, d'ailleurs, utilisée en chimie biologique dans l'emploi de certains sels de métaux lourds comme défécants. Rappelons l'emploi du sous-acétate de plomb et du réactif nitromercurique de PATEIN.

Depuis quelque temps, l'étude physico-chimique des complexes métallo-sériques a été entreprise dans le laboratoire de Monsieur le Professeur CANALS. Cette étude a porté sur les complexes cupro-sériques et sur les complexes mercuro-sériques.

Dans ce qui va suivre, nous avons voulu faire, avec le mercure, une étude analogue à celle faite par LAURENS, il y a deux ans, avec le cuivre.

La première partie de ce travail sera consacrée à l'étude du rendement pondéral. Dans une deuxième partie, nous nous proposons de faire l'étude chimique des complexes mercuro-sériques. Enfin, l'étude physico-chimique constituera la troisième partie.

Signalons, qu'en biologie, on utilise une réaction à précipitation du sérum par le mercure, réaction de Takata - Ara, pour le diagnostic des troubles hépatiques.

RENDEMENT PONDÉRAL

Nous appellerons rendement pondéral, le poids de précipité en grammes, obtenu en faisant agir des doses croissantes d'une solution titrée d'un sel mercurique sur une quantité constante de sérum. Les précipités sont pesés à l'état humide, puis à l'état sec.

Les précipités sont obtenus par addition d'une même quantité de sérum à une solution de chlorure mercurique de volume constant, mais à teneurs en ion mercurique croissantes. Après un repos de 30 minutes, les précipités sont recueillis de deux façons :

1^o directement sur un filtre en papier,

2^o après centrifugation.

Les résultats obtenus par la première technique ont été loin d'être satisfaisants, une partie du précipité passant à travers les parois des meilleurs filtres, à mailles très serrées. Nous montrerons l'existence dans ce précipité, d'une partie colloïdale, et la transformation avec le temps, du précipité en colloïde. Aussi, avons-nous systématiquement utilisé la seconde méthode, qui est celle préconisée par DIACONO.

Technique.

Dans un tube à centrifugation taré et sec, nous mettons la solution mercurique. Nous complétons le volume à 18 cc. avec de l'eau distillée et nous ajoutons ensuite 2 cc. de sérum goutte à goutte. (Dans tous les essais qui suivent, le sérum sera toujours mis dans les mêmes conditions que ci-dessus.) Il se forme un précipité plus ou moins abondant, selon la quantité d'ion mercurique utilisée. Le volume total est dans tous les cas, identique et égal à 20 cc.

Nous laissons en contact une vingtaine de minutes environ. Puis nous centrifugeons une heure (3.000 tours-minute). Après la centrifugation, nous décantons le liquide surnageant. Nous conduisons cette décantation avec le plus grand soin de façon à éliminer presque complètement tout liquide surnageant. Nous n'avons pas à craindre de perte de précipité par entraînement, étant donné que ce précipité est assez gélatineux et que la centrifugation effectuée dans des tubes coniques le fait adhérer fortement dans le fond du tube. D'ailleurs on peut renverser complètement le tube, sans que la moindre parcelle se détache.

A l'aide d'une bandelette de papier-filtre, on essuie soigneusement les parois du tube ayant contenu le liquide surnageant. Le tube est ensuite pesé. Par différence, nous avons le poids du précipité humide. Nous mettons à l'étuve (50 -60°), pendant deux à trois heures, jusqu'à ce que le précipité ait un poids constant. Nous obtenons alors le poids du précipité sec.

Nous avons vérifié, qu'en opérant dans les mêmes conditions sur le même sérum et avec le même taux de chlorure mercurique, les poids obtenus à l'état humide et à l'état sec sont voisins, et presque identiques.

Voici une série de résultats :

Poids des précipités humides : 2 g. 173 - 2 g. 215 - 2 g. 362

Poids des précipités secs : 0 g. 111 - 0 g. 107 - 0 g. 111

Ci-dessous, les poids des précipités obtenus avec des sérums sur lesquels nous avons fait agir des doses croissantes d'ion mercurique.

Les courbes (Courbes II) représentatives de ces précipitations sont de même forme. Au début, pour de faibles teneurs en ion mercurique, le rendement pondéral est généralement faible. Puis brusquement, celui-ci augmente très nettement et tend assez rapidement vers un palier. Les courbes obtenues sont en forme d'S, forme souvent observée dans les phénomènes physico-chimiques.

Prenons le sérum N° 2. Si nous appelons coefficient de précipitation, le rapport de la variation du rendement pondéral à la variation du mercure, nous voyons que pour les doses 40 - 60 - 80 mg. d'ion mercurique, le rapport $\frac{\Delta \text{ R.P. }}{\Delta \text{ Hg}}$ passe de 0,1 à 3,7, c'est-à-dire qu'il devient 37 fois plus grand. Ce rapport, d'ailleurs, baisse rapidement, puisque, pour les teneurs entre 80 et 100 mg. d'ion mercurique, ce même rapport tombe à la valeur 1,75. Ainsi donc, une certaine quantité d'ion mercurique est nécessaire pour obtenir une variation appréciable du rendement.

Par contre, lorsqu'on examine les tableaux et les courbes obtenus avec les précipités humides, on peut noter, tout d'abord, que le rendement pondéral passe par un maximum. Lorsque la teneur en ion mercurique est comprise entre 100 et 140 mg., le taux de précipité obtenu est maximum. Mais on constate ici un fait nouveau. Alors que, avec les précipités secs, les courbes représentatives semblent aboutir à un palier, ici, avec les précipités humides, la courbe s'incurve, souvent même très nettement, lorsque la teneur en ion mercurique continue à augmenter.

Nous ne pouvons pas voir là une diminution du poids du précipité obtenu, puisque les résultats fournis par les précipités secs montrent que celui-ci est constant ; ce qui varie ne peut donc être que le poids de solution adsorbée par le complexe. Nous verrons plus loin la justification de cette hypothèse (adsorption, p. 73).

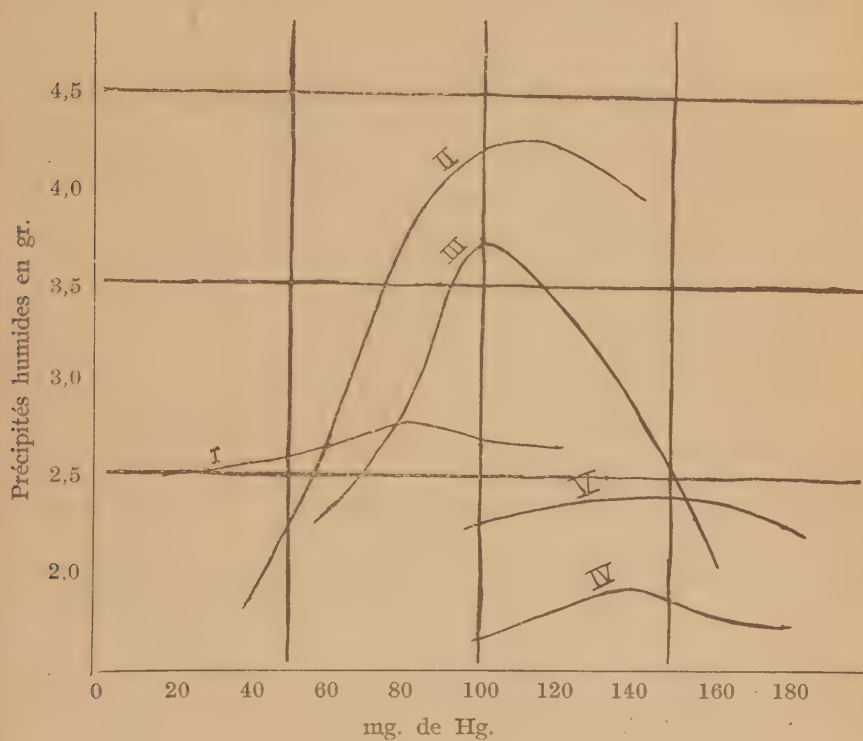
TABLEAU N° I

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Sérum N° 1 (cheval)	Sérum n° 2 (mouton)	Sérum n° 3	Sérum n° 4 (bœuf)	Sérum n° 5 (bœuf)
20	2,502				
40	2,569	1,843			
60	2,650	2,663	2,343		
80	2,778	3,757	2,850		
100	2,662	4,207	3,773	1,643	2,249
120	2,663	4,214	3,274		
140		3,998	2,978	1,916	2,375
160			2,013	1,780	2,380
180				1,733	2,251

TABLEAU N° II

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Sérum n° 1 (cheval)	Sérum n° 2 (mouton)	Sérum n° 3	Sérum n° 4 (bœuf)	Sérum n° 5 (bœuf)
20	0,183				
40	0,165	0,089			
60	0,217	0,091	0,130		
80	0,241	0,165	0,138		
100	0,243	0,200	0,204	0,194	0,171
120	0,256	0,217	0,216		
140		0,219	0,223	0,223	0,214
160			0,238	0,228	0,256
180				0,228	0,250

Cette fixation de solution aqueuse par le précipité est donc maximum, lorsque le taux d'ion mercurique utilisé est compris entre 100 et 140 mg. Prenons comme exemple, le sérum N° 2. Si nous faisons la différence entre le poids du précipité humide

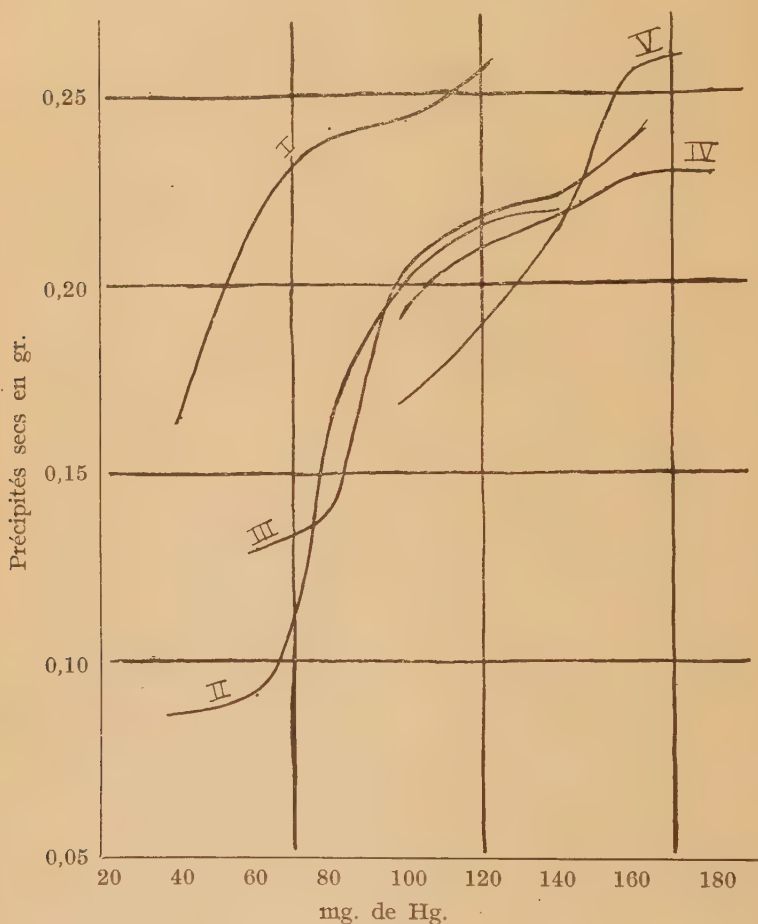


COURBES I.

et le poids du précipité sec correspondant à la même quantité d'ion mercurique, nous connaissons la quantité de solution mercurielle retenue par le précipité. Nous trouvons :

1,754 - 2,573 - 3,592 - 4,007 - 3,997 - 3,779
 pour 40 mg. 60 mg. 80 mg. 100 mg. 120 mg. 140 mg.

Pour des doses d'ion mercurique comprises entre 100 mg. et 120 mg., nous observons une plus forte adsorption.



COURBES II.

Avec ces doses, on obtient probablement un précipité de texture différente des précipités obtenus avec des doses d'ion mercurique moindres ou plus élevées. Ces derniers paraissent moins spongieux.

ÉTUDE CHIMIQUE DES COMPLEXES

MÉTHODES ANALYTIQUES SUIVIES

Dosage de l'Azote.

Ce dosage a été effectué selon la méthode classique utilisée en biochimie. Destruction de la matière organique effectuée par kjeldahlisation et dosage de l'ammoniaque formé par l'appareil de PARNAS et WAGNER.

Il est inutile d'insister longuement sur cette méthode particulièrement bien connue. Notons cependant quelques précautions à prendre :

Il ne faut pas arrêter l'ébullition dans le kjeldahl immédiatement après la décoloration, car la destruction de la matière organique peut ne pas être réalisée complètement. Il importe également, dans la distillation de l'ammoniaque et l'entraînement par la vapeur d'eau, de prolonger l'expérience une dizaine de minutes au moins, afin que l'ammoniaque soit entraînée et distillée.

Il est bon pour saisir la fin du virage dans le dosage acidimétrique en présence de rouge de méthyle, d'avoir sous les yeux dans un vase analogue, la teinte finale à obtenir.

Ci-dessous, quelques dosages effectués sur une solution de chlorure d'ammonium telle que 1 cc. de cette solution contienne 0 mg. 52 d'azote.

TABEAU N° III

Poids d'azote mis en œuvre en mg.	Nombre de cc. de NaOH N/10 versés	Azote trouvé en mg.	Erreur
0,20	9,00 8,95	0,20 0,21	1 %
0,26	8,70 8,75	0,26 0,26	1 %
0,52	7,45 7,40	0,51 0,52	1 %
0,78	5,80 6,00	0,84 0,80	2 %
1,04	4,80 4,00	1,04 1,06	2 %

Dosage du Mercure.

Deux méthodes volumétriques de dosage de l'ion mercurique ont été étudiées.

La première (méthode de VOTOCEK et KASPAREK) repose sur le titrage de l'ion mercurique par l'ion chlore. La seconde sur la précipitation de l'ion mercurique par un bichromate alcalin en milieu ammoniacal.

Principe de la méthode de Votocek et Kasperek.

Dans une solution aqueuse renfermant le mercure sous forme d'un sel minéral oxygéné soluble et additionnée d'un peu de nitroprussiate de sodium (ce qui produit un trouble blanc de nitroprussiate mercurique), on verse une solution de chlorure de sodium à titre connu jusqu'à disparition complète du trouble. L'équivalence du chlorure de sodium par rapport au sel mercurique découle de valeurs empiriques établies à propos du titrage des chlorures.

Technique :

Dans un becher, un volume connu de la solution à doser. On ajoute une solution de nitroprussiate à dose telle que deux centimètres cubes de cette solution correspondent à six centigrammes de nitroprussiate. Un trouble blanc apparaît. On verse avec une microburette (au vingtième), la solution titrée de chlorure de sodium jusqu'à disparition du trouble.

Cette méthode n'a pas donné de très bons résultats, les causes d'erreur venant surtout de la difficulté d'apprécier le moment précis de la disparition du louche. Avec des teneurs relativement élevées d'ion mercurique (100 mg. à 10 mg.), nous avons eu des résultats avec une très bonne approximation. Pour de faibles teneurs en ion mercurique, nous avons essayé d'améliorer la précision de la méthode en observant la disparition du trouble par une mesure opacimétrique, mesure effectuée à l'analysomètre de JOUAN (1). Non seulement les résultats n'ont pas été améliorés, mais encore ceux-ci variaient d'une expérience à l'autre. Le louche dont on voulait mesurer l'intensité, s'est

(1) Nous remercions Monsieur le Professeur DOIQUE d'avoir bien voulu mettre à notre disposition, pour cet essai, les appareils de son laboratoire.

montré dans tous les cas, constitué par des grains de taille différente. L'intensité de la lumière diffusée devait donc être variable.

Nous donnons ci-dessous les limites d'utilisation de cette méthode :

TABLÉAU N° IV

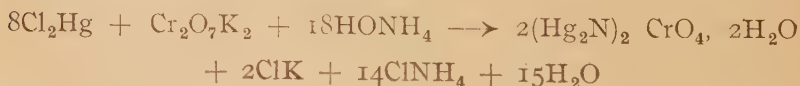
cc. de OHg N/10 versés	Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	cc. de ClNa N/10 versés	Hg ⁺⁺ trouvé en mg.	erreur
10	108,3	10,15	109,9	1 %
7,50	81,2	7,65	82,8	1 %
5,00	54,1	5,05	54,6	3 %
2,50	27,00	2,55	27,6	4 %
2,00	21,6	1,95	21,1	4 %
1,00	10,8	0,93	10,0	2 %

Seconde méthode de dosage du mercure.

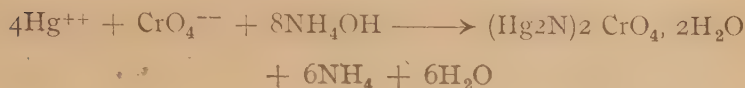
Cette méthode, préconisée par Augusti SELIM, est basée sur le principe suivant :

Principe :

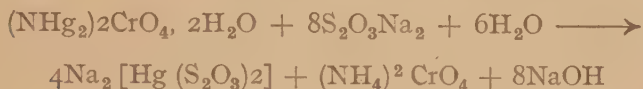
En traitant une solution de chlorure mercurique par une solution de bichromate de potassium en milieu ammoniacal, il se forme un précipité jaune de chromate de mercuriammonium $(\text{Hg}_2\text{N})_2 \text{CrO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$, selon l'équation :



La précipitation du mercure est quantitative. Nous pouvons écrire la réaction précédente sous la forme :



Le chromate de mercuriammonium se dissocie quantitativement dans une solution de thiosulfate de sodium selon l'équation :



Pour chaque radical mercuroammoniacal (NHg_2), se mettent en liberté quatre molécules d'hydroxyde alcalin. Par conséquent, deux molécules-grammes d'hydroxyde alcalin correspondent à un atome-gramme de mercure. En titrant l'hydroxyde alcalin mis en liberté au moyen d'une solution titrée acide, on peut doser la quantité de mercure présente dans le chromate de mercuriammonium et par conséquent, toute la quantité de mercure présente dans le composé mercurique à doser.

Technique :

La technique de cette méthode est simple : dans un becher, la solution à doser. On ajoute quelques centimètres cubes d'une solution ammoniacale de chromate de potassium jusqu'à précipitation complète. On laisse déposer. On décante. On lave. On laisse déposer. On décante à nouveau. Les eaux de lavage sont décantées sur un filtre sans pli, de façon à ne pas perdre de précipité. On lave le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines. On dissout alors ce précipité de mercuriammonium dans une solution d'hyposulfite de sodium et on dose l'alcalinité libérée au moyen d'une solution titrée d'acide

oxalique, à la microburette au vingtième. La solution d'acide oxalique utilisée est de $\frac{M}{10}$ ou $\frac{M}{100}$ selon la quantité d'ion mercurique à doser.

1 cc. d'acide $\frac{M}{10}$ $\rightarrow$ 0 g. 004 de NaOH $\rightarrow$ 0 g. 01003 d'ion mercurique.

Nous donnons ci dessous les résultats obtenus avec des solutions de chlorure mercurique dont la teneur en mercure va de 50 mg. à 2 mg.

TABLÉAU N° V

Hg utilisé en mg.	(COOH) ² N 10 en cc.	Hg trouvé en mg.	Erreur
50	5.15	51.50	2 %
	4.95	49.50	
40	4.05	40.50	1 %
	4.00	40.00	
30	2.90	29.00	3 %
	3.05	30.50	
20	2.00	20.00	2 %
	1.95	19.50	
7	6.00	60.00	1 %
	6.10	61.00	
5	4.25	42.50	1 %
	4.30	43.00	
4	3.80	38.00	4 %
	3.55	35.50	
2	1.70	17.00	3 %
	1.60	16.00	

Ces résultats montrent que la méthode donne une excellente approximation entre des limites mercurielles assez larges.

Mais dans le cas qui nous intéresse il faut doser le mercure combiné à des matières organiques. Le problème consiste donc, non seulement à doser le mercure, mais tout d'abord à minéraliser le complexe obtenu par précipitation du sérum par le chlorure mercurique.

Or dans ce cas la destruction de la matière organique ne peut pas se faire par n'importe quelle méthode : des pertes par volatilisation du mercure sont inévitables. Il faut donc attaquer la substance organique par une méthode moins brutale que celles utilisées habituellement en toxicologie. Nous avons accordé notre préférence à la méthode de Charles MAAS, indiquée à propos du dosage du phosphore dans les matières organiques.

La substance à analyser est additionnée de NO_3H concentré de façon telle qu'il y eût de 15 à 20 centimètres cubes d'acide sur 1 gr. de substance. Au mélange chauffé au bain-marie, on ajoutait par petites portions du permanganate de potassium finement pulvérisé, en attendant, pour chaque nouvelle dose, que la précédente se fût décolorée. Lorsque la liqueur gardait sa couleur pendant trois minutes au moins, on arrêtait l'addition de permanganate. L'addition de permanganate était au moins cinq à six fois le poids de la substance à analyser. Après refroidissement du produit de réaction (bouillant des oxydes de manganèse) on y ajoutait une solution à 10 p. 100 de nitrite alcalin (NO_2K ou NO_2Na) jusqu'à ce que tout le manganèse fût entré en solution, et que la liqueur fût devenue limpide. Afin d'en éliminer l'acide nitreux, on ajoutait SO_3H_2 et une solution aqueuse saturée de permanganate jusqu'à coloration rose persistant plusieurs minutes. Pour détruire le petit excès de permanganate correspondant à cette teinte rose, on ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide oxalique.

Reste maintenant à doser le mercure minéralisé. La méthode d'ARQUES est la plus sensible, nous l'avons utilisée dans ce but. Nous nous sommes heurté encore ici, à de nouvelles difficultés.

Nous avons vu que la précipitation du mercure sous forme de complexe de mercuriammonium doit se faire en milieu ammoniacal. Or le liquide de destruction est un milieu très acide. Nous avons cherché à l'alcaliniser avec de la soude avant de faire agir la liqueur ammoniacale. En neutralisant par la soude, nous obtenons un précipité abondant d'hydrate de manganèse qui adsorbe le sel de Hg de façon variable, ce qui fausse le dosage. D'ailleurs, en opérant avec une solution titrée de chlorure mercurique, mélangée à du sérum, on ne retrouve pas intégralement le taux d'ion mercurique utilisé, la majeure partie étant retenue par le précipité d'hydrate de manganèse.

Le problème revenait alors à éliminer le manganèse, qui en quantité assez considérable, se trouvait dans le liquide de destruction.

Nous avons mis au point la technique suivante, technique que nous avons utilisée par la suite dans tous les dosages de mercure que nous avons effectués soit sur les complexes obtenus, soit sur les liquides de décantation.

Nous avons tenu tout d'abord à doser le mercure dans des sérums que nous additionnons au préalable de quantités connues de chlorure mercurique :

2 centimètres cubes de sérum sont placés dans un petit ballon. On ajoute goutte à goutte une solution de chlorure mercurique en quantité déterminée. On détruit la matière organique par le procédé Ch. MARIE. Le liquide de destruction, une fois refroidi, est amené à un pH voisin de la neutralité, par addition d'une solution de soude. On opère en présence de phénolphthaléine que l'on met dans le liquide. Il ne faut pas arriver jusqu'à l'alcalinité. On obtient une solution légèrement acide. Dans cette solution on fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le mercure qui se trouve dans la solution, précipite sous forme de sulfure de mercure noir. On fait passer le courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. On recueille le précipité sur un creuset filtrant. On le lave à l'eau bouillante et on vérifie que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'hydrogène sulfuré.

On dissout ensuite le précipité de sulfure de mercure dans quelques centimètres cubes d'eau régale bouillante. On rince le creuset de manière à entraîner tout le sel mercuriel formé. Le mercure se trouve donc en solution à l'état de chlorure mercurique. La suite du dosage devient simple. Il suffit d'utiliser la méthode d'AUGUSTI comme nous l'avons fait sur des solutions titrées de chlorure mercurique (le manganèse ne précipitant pas, comme on le sait, par l'hydrogène sulfuré en milieu acide).

TABLEAU N° VI

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	(COOH) ² N/10 en cc.	Hg ⁺⁺ trouvé en mg.	Erreur
50	4,80	48,00	1 %
	4,95	49,50	
20	1,90	19,00	2 %
	2,00	20,00	

APPLICATION DE CES DOSAGES AU SÉRUM ET AUX COMPLEXES

Dosage de l'Azote total.

La prise d'essai est de 0 cc. 1 de sérum. Nous recueillons l'ammoniac distillé dans 10 cc. d'une solution d' SO_4H_2 $\frac{\text{M}}{70}$.

L'excès d' SO_4H_2 $\frac{\text{M}}{70}$ sera dosé par une solution alcaline correspondante.

Soient n cc. de cette solution versés.

Le poids en mg., p , d'azote contenu dans la prise d'essai sera donné par la formule :

$$p = 0,2 (10 - n)$$

Parmi les dosages d'azote total effectués sur différents sérums, nous donnons quelques-uns de nos résultats. Les résultats sont rapportés à 1.000 cc. de sérum.

Nous ajoutons toutefois une colonne donnant les poids π en mg. rapportés à 2 cc. de sérum, pour permettre des comparaisons avec les essais suivants :

TABLEAU N° VII

	n. cc. de NaOH N/10 versés	p. en mg. pour 0 cc. 1 de sérum	P. en gr. pour 1000 cc. de sérum	π en mg. pour 2 cc. de sérum
Sérum n° I	3,20	1,32	13,2	26,4
Sérum n° II	2,25	1,55	15,5	31,0
Sérum n° III	2,95	1,41	14,1	28,2
Sérum n° IV	2,75	1,45	14,5	29,0
Sérum n° VI	1,60	1,68	16,8	33,6

Une autre série de dosages d'azote a été effectuée sur le liquide surnageant après centrifugation du sérum précipité, afin de nous permettre de connaître la quantité d'azote fixée par le chlorure mercurique. Ici la prise d'essai est de 1 cc. de liquide surnageant (afin que la quantité d'azote trouvée soit de l'ordre du milligramme).

Nous rapportons la quantité d'azote trouvée dans 1 cc. de prise d'essai au volume initial (20 cc.), correspondant à 2 cc. de sérum.

Par différence avec l'azote total du sérum, nous pouvons déduire la quantité d'azote fixée par le chlorure mercurique.

Voici nos résultats :

TABLEAU N° VIII
Azote dans les liquides surnageants (en mg.)

Hg ⁺⁺ ayant précipité 2 cc. sérum en mg.	Sérum n° I	Sérum n° II	Sérum n° III	Sérum n° VI
20	3,60			11,00
40	3,20	19,20		6,80
60	2,40	15,80	12,20	3,60
80	2,10	11,00	6,80	2,00
100	2,20	8,80	4,20	2,00
120	2,20	8,00	3,40	2,00
140		8,00	2,60	2,00
160			2,60	

TABLEAU N° IX
Azote pris par le complexe (en mg.)

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Sérum n° I	Sérum n° II	Sérum n° III	Sérum n° VI
20	22,8			22,6
40	23,2	11,8		26,8
60	24,0	15,2	16,0	30,0
80	24,3	20,0	21,4	31,6
100	24,2	22,2	24,0	31,6
120	24,2	23,0	24,8	31,6
140		23,0	25,6	
160			25,6	

Constatons que, tout d'abord, la proportion d'azote dans le liquide surnageant va en diminuant au fur et à mesure que le taux d'ion mercurique augmente, mais atteint un minimum. Ce minimum est obtenu avec les liquides surnageants provenant des précipités obtenus avec 100 et 120 mg. environ d'ion mercurique.

Notons encore que la quantité d'azote restant dans le sérum est très faible. Cet azote est constitué probablement par de l'azote non coagulable comme nous le démontrerons plus loin (floculation, p. 43).

Ainsi donc avec le complexe, disparaît la majeure partie de l'azote total.

Dosage du Mercure.

Le dosage du mercure, soit dans le complexe, soit dans le liquide organique surnageant, est effectué selon la technique précédente (voir p. 24).

Liquide surnageant et précipité sont séparément et soigneusement recueillis.

Dosage sur le précipité.

Étant donné que les complexes précipités obtenus sont gélatineux, il faut prévoir une adsorption possible de la solution mercurielle par ces complexes.

Par suite, la quantité de mercure trouvée dans le complexe, doit être la somme du mercure fixé par les protides et du mercure contenu dans le liquide adsorbé. Or la quantité de solution adsorbée peut être approximativement déterminée (étant données les faibles teneurs en sel utilisées) par la différence entre le poids du précipité humide et le poids du précipité sec.

TABLEAU N° X

Sérum n° II	Hg ⁺⁺ trouvé en mg.	Solution en g. adsorbée	Hg ⁺⁺ en mg. de cette solution	Hg ⁺⁺ en mg. du complexe
60	8	2,572	7,7	0,3
80	30	3,592	14,4	15,6
100	37,5	4,007	20,0	17,5
120	43,5	3,997	24,0	19,5
140	42,5	3,779	26,5	16,0
Sérum n° III				
60	19,5	2,213	6,6	12,9
80	25,6	2,716	10,9	14,7
120	39,0	3,058	18,3	20,7
140	44,0	2,755	19,3	24,7
Sérum n° IV				
160	40,0	1,552	12,4	27,6
180	42,5	1,555	14,0	28,5
Sérum n° V				
100	30,0	2,078	10,4	19,6
140	39,0	2,161	15,1	23,9
160	39,0	2,124	17,0	22,0
180	42,0	2,001	18,0	24,0

Dosage sur le liquide surnageant.

Nous avons vérifié, par ce dosage, si la quantité d'ion mercurique restant dans ce liquide, était égale à la différence entre le mercure utilisé pour la précipitation et le mercure de complexe. Nous avons effectué cette vérification avec le sérum N° 2 et des teneurs flocculantes d'ion mercurique de 120 mg. et de 140 mg. La prise d'essai est de 10 cc. Nous rapporterons la quantité trouvée à 20 cc. volume initial.

TABLEAU N° XI

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Hg ⁺⁺ en mg. du liquide surnageant	Hg ⁺⁺ en mg. du précipité	Hg ⁺⁺ en mg. du précipité + Hg ⁺⁺ du liq. surnag.
120	98	19,5	117,5
140	122	16,1	138,1

Ces résultats nous ont incité à vérifier l'existence de la solution mercurielle adsorbée. Nous donnons les essais faits dans ce but, dans la partie physico-chimique (adsorption, p. 73).

$$\text{Rapport } \frac{\text{Hg}^{++} \text{ du précipité}}{\text{Hg}^{++} \text{ fourni}}$$

Il est intéressant de connaître le pourcentage d'ion mercurique fixé sous forme de complexe.

TABLEAU N° XII

Hg ⁺⁺ fourni en mg.	Sérum n° II		Sérum n° III		Sérum n° IV		Sérum n° V	
	Hg ⁺⁺ du précipité	Rapport	Hg ⁺⁺ du précipité	Rapport	Hg ⁺⁺ du précipité	Rapport	Hg ⁺⁺ du précipité	Rapport
60			12,6	21,1				
80	15,6	19,5	14,1	17,6				
100	17,4	17,4					19,6	19,6
120	19,5	16,2	20,6	17,2				
140	16,0	11,4	24,7	17,6			23,8	17,0
160					27,5	17,2	22,0	13,7
180					28,5	15,8	24,0	13,3

On voit par ce tableau, que le pourcentage d'ion mercurique fixé à l'état de complexe est d'autant plus élevé que la proportion de mercure fournie est plus faible.

Ce fait semble montrer que les lois de l'adsorption jouent certainement un rôle dans l'édification de ce complexe.

$$\text{Rapport } \frac{\text{Hg}^{++} \text{ du précipité}}{\text{Azote du précipité}}$$

Si une combinaison, au sens chimique du mot, s'effectue entre le mercure et la partie protéique de sérum, il semble que nous devions trouver un rapport sensiblement constant, du moins lorsqu'on utilise des taux d'ion mercurique flocculant en quantité suffisante.

Comme nos dosages, du mercure d'une part, de l'azote d'autre part, s'effectuent chacun à 2 p. 100 près, l'erreur relative sur le rapport, est donc de 4 p. 100.

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Sérum N° 2	Sérum N° 3
80	0,78 ± 0,03	0,70 ± 0,03
100	0,78 ± 0,03	
120	0,84 ± 0,03	0,83 ± 0,03
140	0,70 ± 0,03	0,75 ± 0,03

Les rapports obtenus sont peu différents. Notons toutefois l'existence de maximum pour la dose de 120 mg. de mercure. Faut-il voir là une raison pour rejeter toute idée d'une combinaison ?

Nous allons essayer de préciser ces données par une étude physico-chimique de ces complexes.

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPLEXES

Les mesures propres à la physico-chimie sont susceptibles, dans certains cas, de compléter la connaissance des phénomènes simplement édifiés sur des méthodes purement chimiques.

On a recours, habituellement, à la dialyse, à la conductivité et au transport électrique, etc.

Tout d'abord, nous avons essayé de nous rendre compte de l'état physique du précipité au moment de sa formation. Pour cela, nous avons cru bon d'utiliser les mesures de vitesse de floculation des différents précipités précédemment étudiés, formés soit dans le sérum à son pH naturel, soit dans le sérum porté à des pH différents.

Ces mesures de floculation sont fréquemment utilisées en sérologie, et c'est pourquoi nous appelons vitesse de floculation, la vitesse de chute d'un coagulum formé au sein d'un milieu biologique.

Vitesse de floculation.

Dans une première série d'expériences, nous avons précipité une même quantité de sérum (dilué au 1/10^e) par une quantité constante de chlorure mercurique, mais à des pH différents.

Dans une deuxième série, nous avons précipité une même quantité de sérum par des quantités croissantes de chlorure mercurique, et à un même pH.

Nous avons réalisé une gamme de pH en additionnant le sérum de quantités convenables de solutions de phosphates, habituellement utilisées pour l'obtention de gammes étalons. Comme le sérum est déjà lui-même tamponné, nous l'avons additionné soit de la solution de $\text{PO}_4\text{KH}_2\frac{\text{M}}{15}$, soit de celle de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}\frac{\text{M}}{15}$.

Nous mesurons au préalable le pH des mélanges par la méthode électrométrique classique : par l'électrode à quinhydrone pour les pH acides ou voisins de la neutralité, et par l'électrode à antimoine pour les pH supérieurs à 8 (1).

1^o Electrode à quinhydrone.

Soient E la différence de potentiel mesurée en volts

t la température de l'expérience,

$$\text{pH} = \frac{Qt - A - E}{B}$$

$$Qt = 0,7175 - 0,00074 t$$

A (potentiel de l'électrode à calomel) et la constante B sont donnés par des tables.

(1) On sait que pour les pH compris entre 7,8 et 8,5, l'électrode à quinhydrone peut encore être utilisée à la condition de changer de polarité, l'électrode à quinhydrone devenant négative par rapport à l'électrode à calomel.

1^{re} série de mesures :

t = 17°		pH sérum : 8,15.				
$\text{PO}_4\text{KH}_2 \frac{\text{M}}{15}$	0 cc.	1 cc.	3 cc.	5 cc.	10 cc.	
E (en volts)	0,003	0,052	0,076	0,088	0,105	
pH	7,91	6,99	6,55	6,34	6,05	

2^e série de mesures :

t = 15°		pH = 8,5.			
PO ₄ KH ₂ $\frac{\text{M}}{15}$	0 cc.	1 cc.	3 cc.	5 cc.	10 cc.
E (en volts)	0,019	0,072	0,122	0,140	0,170
pH	7,62	6,70	5,82	5,50	4,98

Représentons graphiquement ces résultats : en ordonnée, les pH ; en abscisses : le nombre de centimètres cubes de la solution $\frac{\text{M}}{15}$ de PO_4KH_2 utilisée. (Courbes III).

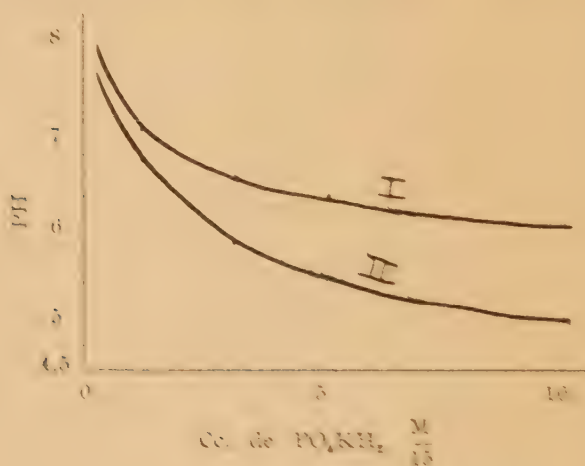
Nous ne donnons ici que deux exemples qui montrent entre plusieurs que, selon le pH origine du sérum, des quantités identiques de $\text{PO}_4\text{KH}_2 \frac{\text{M}}{15}$ communiquent au sérum des pH différents.

Il semble donc, pour chaque sérum, que l'on soit obligé de prendre le pH des mélanges préparés pourtant avec les mêmes quantités de $\text{PO}_4\text{KH}_2 \frac{\text{M}}{15}$.

Toutefois, si on trace la courbe $\text{pH} = f(n)$ (n étant le nombre de centimètres cubes de $\text{PO}_4\text{KH}_2 \frac{\text{M}}{15}$), on trouve la représentation graphique d'une exponentielle dont l'expression logarithmique est du premier degré.

De ce fait, pour les divers sérums, les droites $\log (\text{pH}) = f(\log. n)$ sont parallèles. On peut donc, connaissant seulement le pH du serum à la dilution utilisée, en traçant la droite passant par ce pH, en déduire les pH des solutes phosphates, par interpolation graphique.

Il est à noter que, pour un même serum, la droite logarithmique doit être tracée avant chaque floculation, car le pH du



COURBES III.

sérum varie au cours du vieillissement. Des mesures, effectuées sur le serum en des temps différents, nous donnent les résultats que voici :

Temps en heures	12	24	48
pH	7,8	8,2	8,5

2° Electrode à antimoine.

On immerge 3 à 4 millimètres d'antimoine dans le milieu à mesurer. On agit par de légers mouvements, l'électrode à antimoine pendant 2 à 3 minutes de façon à activer la formation

d'oxygène. On abandonne les électrodes 3 minutes. On agit alors en contact de bulles avec une électrode à cadmate, et on mesure E. Il est bon de faire une deuxième mesure après 3 minutes, en agitant toute agitation. Les deux mesures doivent être voisines, à 2 ou 3 millivolts près. On prend la moyenne. La température de l'expérience étant notée, on mesure la l. e. m. normale à 15°.

L'électrode de l'électrode que nous avons utilisée nous a permis d'abord que la l. e. m. est une fonction du premier degré.

$$E = a pH + b$$

$$a = 51,6$$

$$b = -31,7 \text{ à } 15^{\circ}$$

D'où :

$$pH = \frac{E + 31,7}{51,6}$$

Il reste part la l. e. m. varie avec la température. C'est aussi une fonction du premier degré, du moins entre les températures de 10° et 30°. La relation est :

$$E_{25} = E - 1,6 (t - 15)$$

$K_2H_2O_4$ $\frac{M}{15}$	0 cc.	1 cc.	2 cc.	5 cc.	7 cc.	8 cc.
E en mV (à 25°)	2,085	2,085	2,111	2,122	2,127	2,137
pH	7,1	7,6	8,0	8,4	8,5	8,5

Les résultats montrent qu'il y a une variation linéaire en phosphate chlorhydrique, le pH du mélange ne varie sensiblement plus. Comme les électrodes que nous avons utilisées avaient mesuré des pH compris entre 7,5 et 8, l'addition de phosphate de Na changeait sans effet.

Il reste part l'expérience a montré que les complexes obtenus ne dépendent pas mal en présence de phosphates chlorhydriques.

Il devenait à peu près impossible de faire des mesures de vitesse de floculation. Aussi, dans ce qui va suivre, n'avons-nous opéré qu'avec des sérums additionnés ou non de $\text{PO}_4\text{KH}_2 \frac{\text{M}}{15}$.

Ajoutons encore, que le chlorure mercurique en présence de phosphate monopotassique ne donne lieu, même après 48 heures, à aucune modification ou précipitation du milieu. Au contraire, en présence de phosphate dissodique, lorsque le pH est voisin de 8,5, il y a formation d'un précipité granuleux noir.

Action du mercure à taux constant et à pH croissant.

La précipitation est faite sur du sérum dilué à un pour 10, dans des milieux de pH croissant, par une même quantité d'ion mercurique. La précipitation est immédiate, plus ou moins abondante selon la quantité d'ion mercurique utilisée.

Après 12 heures de repos, on peut constater grossièrement que les hauteurs de dépôt diminuent avec le pH, les floculations étant faites avec des doses élevées de mercure. Ces premiers essais nous ont encouragé à modifier et à préciser la technique. Tout d'abord, nous avons essayé de centrifuger en même temps, les tubes d'une même série d'expériences. Nous avons utilisé, pour cela, un centrifugeur de GERBER, muni de huit tubes. Les résultats obtenus pour un même sérum et dans les mêmes conditions, se sont montrés inconstants.

Dès lors, nous avons suivi la formation du dépôt par gravité, et mesuré, en des temps différents, la hauteur de ce dépôt. Comme nous utilisons un assez grand nombre de tubes, tous ceux-ci n'ont pas exactement le même diamètre. Mais comme nous mettons toujours le même volume, nous mesurons la hauteur du dépôt, puis la hauteur totale du liquide dans le tube, et nous rapportons à la hauteur 100.

Dans tous nos essais, les dépôts se sont formés régulièrement, et, au bout de 24 h. à 48 h., la hauteur du dépôt ne variait sensiblement plus.

Pour obtenir cette formation régulière de dépôt, il faut avoir des tubes parfaitement propres, non seulement lavés à l'eau distillée, mais encore à l'alcool et à l'éther. Les mesures de hauteur se font, les tubes étant tenus parfaitement verticaux, au millimètre près.

Action du mercure à des taux différents et à pH constant.

La précipitation est faite sur du sérum dilué à un pour 10, par des doses croissantes de chlorure mercurique, et à un pH déterminé.

Nous avons préparé deux séries de tubes, lavés comme nous l'avons indiqué. Dans la première série de mesures (série I) le pH du milieu est de 7,92. Dans la seconde série (série II) le pH est de 6,35. Comme précédemment, nous avons mesuré la hauteur totale, la hauteur du dépôt, et nous avons rapporté à 100.

Voici les doses d'ion mercuriques utilisées et les numéros des tubes correspondants :

Hg utilisé en mg.	Série I (N°)	Série II (N°)
1	1	I
3	2	II
5	3	III
10	4	IV
20	5	V
30	6	VI
50	7	VII
70	8	VIII
100	9	IX
130	10	X
150	11	
180	12	

Nous avons noté que les tubes à pH 7,9 présentaient à partir du tube 4 jusqu'au tube 12, un liquide surnageant trouble, en suspension stable, ayant un aspect colloïdal. Ce trouble est maximum au tube 8. Par contre, les tubes à pH = 6,3 présentent un liquide surnageant clair dans tous les tubes sauf au tube 8 où le liquide est légèrement opalescent.

Tous ces résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

TABLEAU N° XIII

SÉRIE I												
Temps en heures	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1,30		98	97	96	96	98	97	95	90	81	75	90
2,30	8,6	97	95	94	95	96	90	92	85	73	63	84
3,30	8,5	95	93	94	94	93	87	89	81	68	56	78
5,00	7,6	92	90	92	93	91	83	83	77	63	51	72
6,30	6,8	82	87	91	89	88	79	79	73	59	48	66
22,30	6,7	30,5	62	71	66	66	45	47	41	36	34	43

SÉRIE II										
Temps en heures	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1,30		74	89	95	95	95	95	94	94	96
2,30	8,6	61	80	91	93	93	94	92	92	94
3,30	6,8	50	74	86	90	90	91	90	89	91
5,00	5,9	40	71	82	87	87	89	87	89	91
6,30	5,9	32	58	80	85	85	87	86	85	87
22,30	5.	18	38	55	64	60	61	62	61	66

Dans le liquide surnageant, le louche est apprécié comparativement. Nos observations sont traduites dans le tableau ci-dessous par un nombre approprié de signes +.

Série I : 1 limpide ; 2 limpide ; 3 limpide ; 4 peu louche ; 5 louche, + ; 6 louche, ++ ; 7 louche, +++ ; 8 très louche, ++++ ; 9 louche, +++ ; 10 louche, ++ ; 11 louche, + ; 12 presque limpide.

Série II : I limpide ; II limpide ; III limpide ; IV limpide ; V limpide ; VI limpide ; VII peu louché ; VIII louche, ++ ; IX louche, + X limpide.

Il est intéressant de savoir si le liquide surnageant renferme encore de l'azote coagulable. Il suffit pour cela, de prélever un volume connu de liquide surnageant, que l'on additionne d'acide trichloracétique à 20 p. 100, et de noter le trouble obtenu, trouble apprécié par comparaison entre les divers tubes. La valeur approximative du trouble est représentée par un nombre approprié de 0.

Série I : 1 trouble, 0000 ; 2 trouble, 0000 ; 3 trouble, 000 ; 4 trouble, 00 ; 5 trouble, 0 ; 6 trouble ; 7 peu trouble.

Série II : 1 trouble, 0000 ; II trouble, 0000 ; III trouble, 000 ; IV trouble, 00 ; V trouble, 0 ; VI trouble ; VII peu trouble ; VIII IX X

Ce tableau nous montre que, dans la série I, le taux d'azote protéique du liquide surnageant diminue de 1 à 7. A partir du tube 8, il n'y a plus d'azote protéique. Dans la série II les phénomènes se reproduisent de la même façon.

L'ensemble de ces expériences a été à nouveau repris, et effectué dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont les mêmes.

Dans les expériences précédentes, nous avons arrêté nos mesures au bout de 23 heures, et l'écart entre les deux dernières mesures, qui était de 16 heures, n'avait pas permis une inter-

prétation graphique complète. Nous avons ici effectué nos mesures pendant 48 heures et le plus régulièrement possible de façon à obtenir une représentation graphique complète :

Dans série I : pH du milieu = 7,8

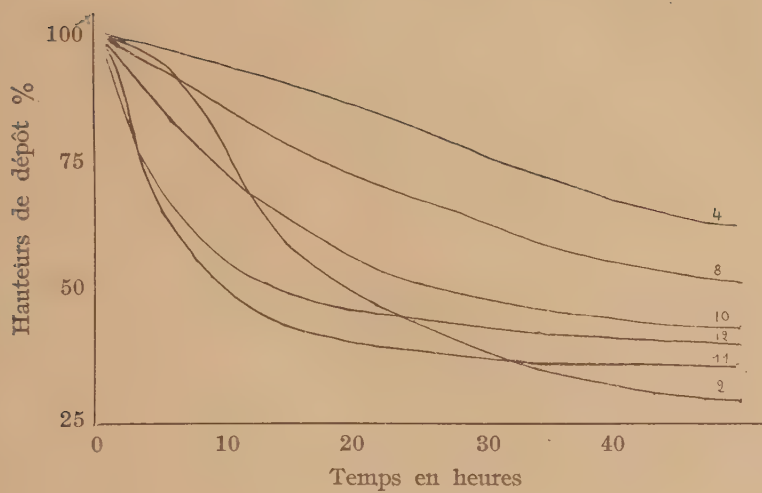
Dans série II : pH du milieu = 6,4.

TABLEAU N° XIV

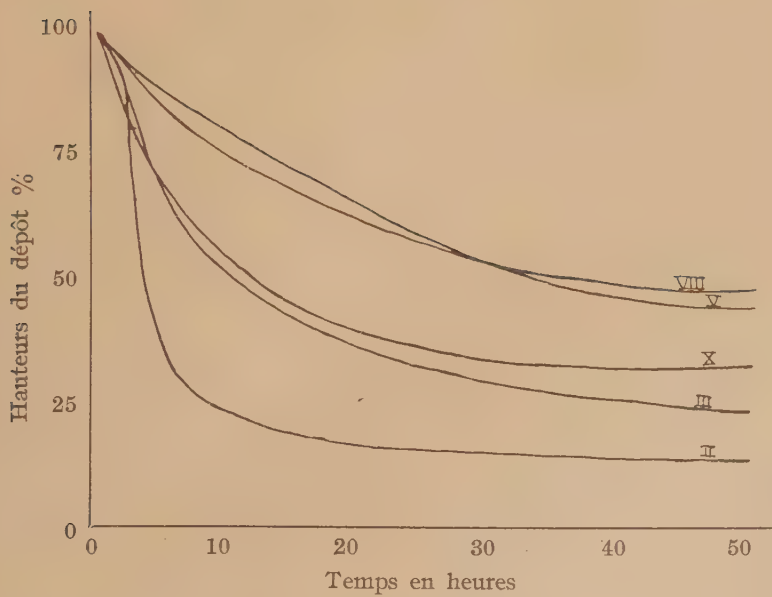
SÉRIE I

2^e expérience.

Temps en heures	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1,30	97	98	98	98	98	97	98	97	95	90	92
3,00	96	97	98	96	96	95	94	93	91	79	77
6,00	92	96	96	96	93	92	91	90	82	63	65
9,00	82	94	94	93	91	87	86	86	75	52	57
11,00	72	92	93	92	88	84	84	83	70	48	54
13,00	65	90	92	90	87	82	81	80	67	45	51
15,00	58	87	90	88	84	78	78	76	63	43	49
18,00	55	85	88	86	82	76	75	74	59	41	47
20,00	52	83	87	85	80	74	73	71	58	41	46
22,00	47	80	84	83	77	71	71	69	54	39	45
25,00	44	76	81	80	75	69	67	65	52	39	44
27,00	43	75	81	78	73	67	65	65	52	39	44
35,00	35	65	73	72	66	59	60	59	47	36	42
37,00	35	63	72	69	61	58	58	57	46	36	41
44,00	30	57	67	64	55	55	55	54	44	36	40
48,00	29	54	64	61	57	52	53	52	44	36	40



COURBES IV.



COURBES V.

TABLEAU N° XV.

SÉRIE II

2^e expérience

Temps en heures	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1,30	98	95	93	96	97	94	96	95	89
3,00	67	81	82	92	92	91	92	91	79
6,00	32	65	73	88	87	86	83	83	68
9,00	27	55	64	82	82	81	78	78	58
11,00	25	51	60	79	79	78	75	72	53
13,00	22	47	57	76	76	75	72	69	49
15,00	21	44	54	73	73	72	69	65	46
18,00	20	41	51	70	71	69	67	62	42
20,00	20	38	49	67	70	66	64	60	42
22,00	18	36	46	63	65	63	61	55	40
25,00	18	34	44	60	63	60	59	54	38
27,00	18	33	43	58	61	58	57	52	37
37,00	16	28	36	49	54	49	51	47	34
44,00	16	25	34	46	51	47	49	45	34
48,00	15	25	34	45	49	45	49	45	34

D'autre part, nous avons calculé les vitesses de sédimentation au cours de l'observation, ces vitesses étant obtenues en divisant l'espace parcouru par la partie supérieure du dépôt par le temps du parcours.

TABLEAU XVI

SÉRIE I

Temps en heures	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3	0,06	0,06	0	1,3	1,3	1,3	2,6	2,6	2,6	7,3	10.
6	1,3	0,3	0,6	0	1.	1.	1.	1.	3.	5,3	4.
9	3,3	0,6	0,6	1.	0,6	1,6	1,6	1,3	2,3	3,6	2,6
11	5.	1.	0,5	0,5	1,5	1,5	1.	1,5	2,5	2.	1,5
13	3,5	1.	0,5	1.	0,5	1.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
15	3,5	1,5	1.	1.	1,5	2.	1,5	2.	2.	1.	1.
18	1.	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1.	0,6	1,3	0,6	0,6
20	1,5	1.	0,5	0,5	1.	1.	1.	1,5	0,5	0	0,5
22	2,5	1,5	1,5	1.	1,5	1,5	1.	1.	2.	1.	0,5
25	1.	0,6	1.	1.	0,6	0,6	1,6	1,6	0,6	0	0,3
27	0,5	0,5	0	1.	1.	1.	1.	0	0	0	0
35	1.	1,2	1.	0,7	0,9	1.	0,6	0,7	0,6	0,3	0,2
37	0	1.	0,5	1,5	2,5	0,5	1.	0,5	0,5	0	0,5
44	0,7	0,8	0,7	0,7	0,8	0,4	0,4	0,4	0,3	0	0,1
48	0,25	0,7	0,7	0,7	0,5	0,7	0,5	0,5	0	0	0

TABLEAU XVII

SÉRIE II

Temps en heures	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
3	20	9,3	7.	3.	2,1	2.	2,6	2,6	6,6
6	10,6	5,3	3.	1,3	1,6	1,6	3.	2,6	3.
9	1,6	3,3	3.	2.	1,6	1,6	1,6	1,6	3,3
11	1.	2.	2.	1,5	1,5	1,5	1,5	3.	2,5
13	1,5	2.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2.
15	0,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2.	1,5
18	0,3	1.	1.	1.	0,6	1.	0,6	1.	1,3
20	0	1,5	1.	1,5	0,5	1,5	1,5	1.	0
22	1.	1.	1,5	2.	2,5	1,5	1,5	2,5	1.
25	0	0,6	0,6	1.	0,6	1.	0,6	0,3	0,6
27	0	0,5	0,5	1.	1.	1.	1.	1.	0,5
37	0,2	0,5	0,7	0,9	0,7	0,9	0,6	0,5	0,5
44	0	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0
48	0,25	0	0	0,25	0,5	0,5	0	0	0

NOTA. — Avec la dose de 1 mg. d'ion mercurique, on obtient un très léger précipité dont on ne peut pas suivre la sédimentation. Ce précipité communique un louche au tube, pendant les premières heures, et se dépose ensuite assez rapidement.

Tableaux et courbes nous montrent :

1^o Flocculation au pH du sérum 7,8 :

a) Le dépôt a une hauteur maximum, quel que soit le moment de la mesure dans le tube 4, c'est-à-dire dans le tube correspondant à 10 mg. d'ion mercurique.

b) Pendant 27 heures, la hauteur minimum du dépôt se trouve dans le tube II, correspondant à 150 mg. d'ion mercurique. Entre la 27^e et la 48^e heure, le minimum de dépôt se trouve dans le tube 2 (3 mg. d'ion mercurique).

Ces observations se retrouvent lorsqu'on change de sérum (cf. tableau XIII).

Ainsi donc, des taux différents d'ion mercurique donnent des précipités qui se déposent avec des vitesses différentes. Ces vitesses ne sont nullement en relation avec le taux d'ion mercurique utilisé, ni avec le poids du coagulum formé.

Dans les premières heures d'observation, c'est le précipité du tube II (150 mg. de Hg^{++}) qui a la vitesse de sédimentation la plus grande. Pendant ce même temps, par contre, c'est dans le tube 4 (10 mg. de Hg^{++}) que l'on observe les plus faibles vitesses. La comparaison du tube 2 et du tube II est assez curieuse à faire. Dans les douze premières heures d'observation, alors que dans le tube II la vitesse de sédimentation décroît, dans le tube 2, elle augmente.

Autre fait à signaler : dans les tubes 8 et 9 correspondant au maximum de coagulum, on n'observe pas les variations importantes remarquées dans les tubes 2 et II.

Ces faits peuvent peut-être nous permettre de penser que ces complexes mercuro-sériques ont une constitution physique différente selon le taux de mercure utilisé, au moins en ce qui concerne la densité ; il est probable que les particules constitutives du complexe ont des volumes différents.

2° Flocculation à pH acide : 6,4.

En présence de $\text{PO}_4\text{KH}_2 \frac{\text{M}}{15}$, donc à pH acide, le phénomène change d'allure : ce que traduisent d'ailleurs nos tableaux et nos courbes.

a) Le dépôt a une hauteur maximum quel que soit le moment de l'observation dans le tube VI (30 mg. de Hg^{++}).

Dans le tube V, les hauteurs sont très voisines.

δ) La hauteur minimum s'observe ici avec le tube II (3 mg. de Hg^{++}).

Les observations peuvent se faire à nouveau en changeant de sérum (cf. tableau XIII).

Ici encore les vitesses de sédimentation ne dépendent nullement du taux d'ion mercurique. Dans les premières heures d'observation, les vitesses minima s'observent avec les tubes V, VI et VII, et les vitesses maxima dans le tube II. Toutefois, dans tous les tubes, les vitesses vont sensiblement en diminuant avec le temps d'observation.

Tout comme précédemment, c'est donc aux tubes VII (50 mg.) et VIII (70 mg.) que l'on observe des vitesses relativement constantes.

Notons enfin une différence entre la flocculation en milieu alcalin et la flocculation en milieu acide. En milieu acide, les vitesses de flocculation dans les premières heures d'observation sont beaucoup plus élevées. Il semble que l'on ait, dans ce cas, des précipités plus denses, bien que les taux d'ion mercurique utilisés pour la précipitation, soient identiques.

A la suite de cette étude sur la flocculation, il nous semble permis de dire que les complexes mercurio-sériques ont une constitution physique qui varie avec la quantité d'ion mercurique utilisée et avec le pH de la solution.

Cette hypothèse va se confirmer dans les essais qui vont suivre.

Dialyse.

Un grand nombre de membranes ont la propriété de se laisser traverser par les cristalloïdes et de retenir les colloïdes. Sur cette propriété est basée la dialyse, destinée à séparer une solution colloïdale des cristalloïdes.

On peut constituer facilement un dialyseur avec un récipient en forme de tronc de cône, dont le fond a été remplacé par une membrane de parchemin.

Technique.

Nous avons toujours opéré sur les complexes recueillis par centrifugation et mis ensuite en suspension dans un volume déterminé d'eau distillée, ce volume étant habituellement le volume initial du liquide organique soumis à la précipitation.

Nous mettons la suspension mercuro-sérique dans le dialyseur que nous plaçons dans un cristalliseur rempli d'eau distillée. Nous dialysons habituellement 40 cc. de suspension contre 700 cc. d'eau distillée à la température du laboratoire. A l'aide d'une baguette de verre, la suspension est fréquemment agitée pour favoriser la dialyse. Nous pouvons suivre la vitesse de la dialyse en mesurant, à des temps déterminés, les conductivités du liquide situé de part et d'autre de la membrane.

Nous avons opéré, pour nous tenir dans les conditions habituelles d'expérimentation, sur des complexes obtenus avec des doses d'ion mercurique correspondant à 100 mg. et 10 mg. pour 2 cc. de sérum. Dans cette expérience les poids du complexe mis en œuvre sont évidemment différents. (4 gr. et 6 gr.).

Dans une deuxième série d'expériences, les complexes obtenus avec des taux d'ion mercurique différents (80 et 10 mg.) ont été recueillis et nous avons soumis à la dialyse des poids égaux de ces deux précipités. En outre, comme dans ce cas, nous avons mesuré seulement la conductivité de la suspension, nous renouvelons l'eau distillée contre laquelle s'effectue la dialyse ; la dialyse est ainsi plus poussée.

Ci-dessous, les tableaux et les courbes représentant les variations de la conductivité en fonction du temps de dialyse.

TABLEAU XVIII

Complexe à 100 mg.

Temps en heures	Conductivités à 18° du précipité	Conductivités à 18° du liquide
0	$(329 \pm 7)10^{-6}$	$(7,6 \pm 0,2)10^{-6}$
2	$(283 \pm 6)10^{-6}$	$(9,4 \pm 0,2)10^{-6}$
4	$(276 \pm 5)10^{-6}$	$(17,3 \pm 0,3)10^{-6}$
5,30	$(253 \pm 5)10^{-6}$	$(19,6 \pm 0,4)10^{-6}$
6,30	$(238 \pm 5)10^{-6}$	$(20,3 \pm 0,4)10^{-6}$
23	$(82,9 \pm 1,7)10^{-6}$	$(30,4 \pm 0,6)10^{-6}$
27	$(69,9 \pm 1,4)10^{-6}$	$(36,6 \pm 0,7)10^{-6}$
45	$(62,3 \pm 1,2)10^{-6}$	$(37,9 \pm 0,8)10^{-6}$
52	$(58,8 \pm 1,2)10^{-6}$	$(39,2 \pm 0,8)10^{-6}$
70	$(56,6 \pm 1,1)10^{-6}$	$(41 \pm 1)10^{-6}$

TABLEAU XIX

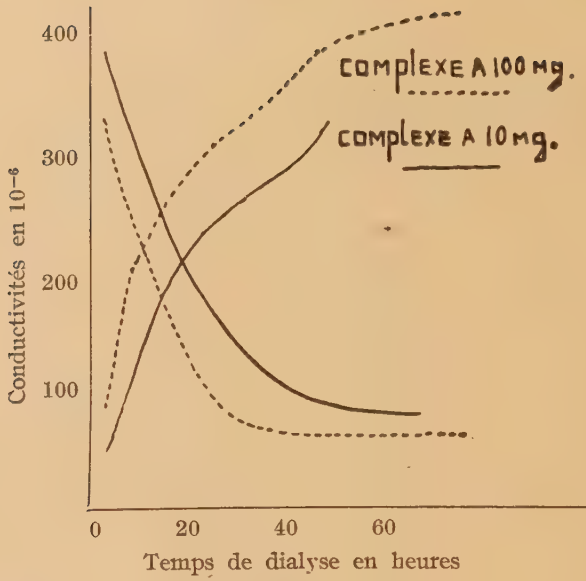
Complexe à 10 mg.

Temps en heures	Conductivités à 18° du précipité	Conductivités à 18° du liquide
0	$(380 \pm 8)10^{-6}$	$(3,45 \pm 0,06)10^{-6}$
16	$(211 \pm 4)10^{-6}$	$(19,9 \pm 0,4)10^{-6}$
21	$(184 \pm 4)10^{-6}$	$(22,6 \pm 0,5)10^{-6}$
41	$(91,5 \pm 1,9)10^{-6}$	$(28 \pm 0,6)10^{-6}$
46	$(77,6 \pm 1,6)10^{-6}$	$(31,4 \pm 0,6)10^{-6}$

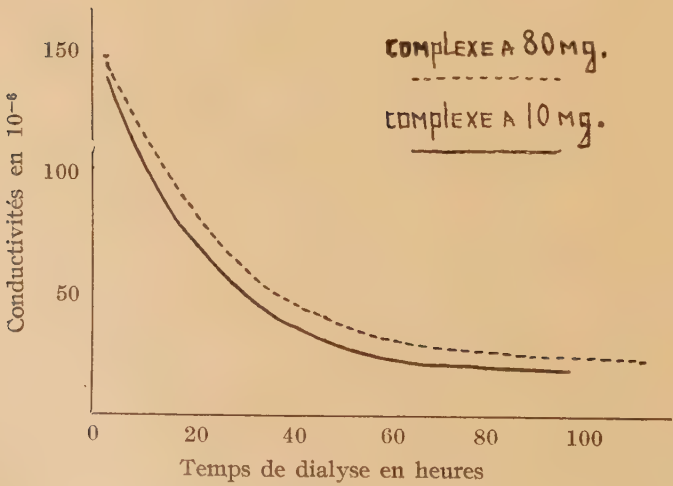
TABLEAU XX

Complexe à 80 mg. Complexe à 10 mg.

Temps en heures	Conductivités à 18° du précipité	Conductivités à 18° du précipité
0	$(146 \pm 3)10^{-6}$	$(147 \pm 3)10^{-6}$
16	$(91 \pm 2)10^{-6}$	$(75 \pm 2)10^{-6}$
18	$(86 \pm 2)10^{-6}$	$(76 \pm 2)10^{-6}$
23	$(87 \pm 1,2)10^{-6}$	$(72 \pm 1)10^{-6}$
41	$(43,4 \pm 0,9)10^{-6}$	$(32,9 \pm 0,7)10^{-6}$
46	$(39,6 \pm 0,8)10^{-6}$	$(30,4 \pm 0,6)10^{-6}$
64	$(28,3 \pm 0,6)10^{-6}$	$(22,6 \pm 0,5)10^{-6}$
71	$(26,7 \pm 0,5)10^{-6}$	$(21,6 \pm 0,4)10^{-6}$
89	$(21,9 \pm 0,4)10^{-6}$	
113	$(20,2 \pm 0,4)10^{-6}$	



COURBES VI.



COURBES VII.

Ces résultats ne présentent rien de particulier à signaler : lorsqu'on ne renouvelle pas l'eau distillée pour la dialyse, la conductivité de celle-ci augmente rapidement et au bout de 70 heures environ tend vers une limite.

Inversement, la conductivité du complexe diminue rapidement et atteint également une limite au bout de 40 à 50 heures.

D'autre part, les précipités obtenus pourtant avec des taux d'ion mercurique différents, mais dont on a utilisé des poids égaux, se comportent de la même façon à la dialyse. Dans les deux cas, au bout de 70 heures, la conductivité de la suspension ne varie sensiblement plus.

Ajoutons encore que la chute de la conductivité pendant ce temps est la même dans les deux cas.

Conductivité.

Nous allons étudier dans ce chapitre, les conductivités des complexes mercuro-sériques. Rappelons qu'une solution oppose au passage d'un courant une certaine résistance dépendant de son état ionique.

La valeur de la conductivité λ , peut se déduire de la résistance R d'une colonne d'électrolyte ayant une longueur égale à l et une section égale à s au moyen de la formule classique :

$$\lambda = \frac{l}{R} \times \frac{1}{s}$$

La mesure précise de la section et de l'écart des électrodes étant délicate, on mesure le rapport $\frac{s}{l}$, que l'on appelle constante de cuve, avec une solution $\frac{M}{50}$ de ClK dont on connaît la résistivité.

Technique.

Dans un récipient approprié, nous plaçons la solution dont nous voulons mesurer la conductivité. Nous amenons les deux électrodes de platine, recouvertes de noir de platine au sein du liquide en ayant soin d'éviter la présence de toute bulle d'air entre les deux électrodes. L'ensemble est placé dans un thermostat dont on prend exactement la température au moment de la mesure.

La mesure de la résistance R à la cuve est faite par la méthode classique de KOHLRAUSCH avec un téléphone. L'appareillage utilisé nous permet des appréciations de résistance à 1 p. 100.

Calcul.

Soit R la résistance de la colonne de liquide ayant une longueur de 1 cm. et une section s cm². Soit ρ la résistivité de ce liquide

$$\text{On a } \rho = R \times \frac{s}{l} = R.K \quad \text{d'où} \quad \lambda = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R.K}.$$

Calcul de la constante de cuve :

Dans la cuve à électrolyte, nous mettrons une solution $\frac{M}{50}$ de ClK. Nous effectuons la mesure.

A 15°, R trouvé = 49, ρ à 15° = 448 ω -cm. d'où $K = 9,14$.

A condition de ne pas modifier la position des électrodes, nous effectuerons toutes nos séries de mesures en utilisant cette valeur pour la constante de cuve.

Calcul de la conductivité d'une solution :

$$\rho = R.K. \text{ à } t^0, \quad \text{d'où} \quad \lambda t = \frac{1}{\rho}.$$

Correction de la température :

Nous avons ici à faire à des électrolytes. La conductivité, dans le cas des électrolytes, augmente avec la température. Si une conductivité a été trouvée à une température de t^0 , nous pouvons en déduire la température à 18^0 en appliquant la formule

$$\lambda_{18} = \frac{\lambda_t}{1 + a(t - 18)}$$

Le coefficient a est, pour la plupart des sels, voisin de 0,02 (BOUTY). Nous adoptons cette valeur dans nos calculs de correction de température.

Cette formule nous permet donc d'opérer à n'importe quelle température et de ramener les conductivités trouvées à la température de 18^0 .

La température doit être déterminée au moins à $0,5$ près. La variation de 1^0 entraîne une variation notable de la conductivité.

$$\lambda_t = \lambda_{18} (1 + a(t - 18)).$$

Pour une différence de 1^0 , on a $t - 18 = 1$.

$$\text{D'où } \lambda_t = \lambda_{18} (1 + a) = \lambda_{18} \times 1,02.$$

$$\text{On a } \frac{\lambda_t}{\lambda_{18}} = 1,02$$

$$\frac{\lambda_t - \lambda_{18}}{\lambda_{18}} = \frac{1,02 - 1}{1} = 0,02$$

$$\text{D'où } \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = 0,02 = 2 \text{ p. } 100.$$

Calcul de l'erreur :

Avec la formule $\rho = R.K.$, le calcul d'approximation est donné par $\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta K}{K}$. Avec l'appareil $\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{100}$. D'autre part la mesure sur K a été faite avec une erreur relative de 1 p. 100.

$$\text{D'où } \frac{\Delta \rho}{\rho} = 2 \text{ p. } 100.$$

L'étude de la conductivité des sérums additionnés du flocculant mercurique ou des complexes mis en suspension dans l'eau, doit pouvoir nous renseigner sur la nature électrolytique du complexe et d'autre part sur la solubilité possible de celui-ci dans l'eau.

C'est pourquoi, nous avons entrepris deux séries de mesures :

1^o) des mesures de conductivité, in situ, c'est-à-dire dans le sérum additionné de proportions variables de solution mercurique.

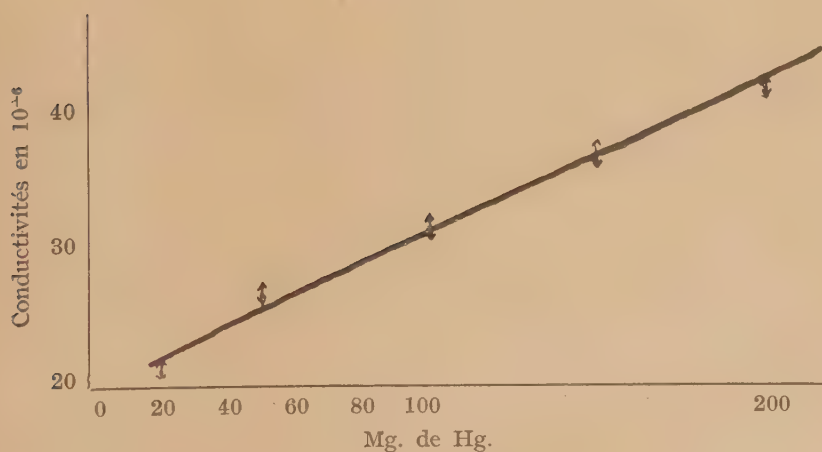
2^o) Sur les complexes mercuriels recueillis et mis en suspension dans un volume connu d'eau distillée, ici la conductivité étant prise à la fois sur la suspension et sur le liquide surnageant après la centrifugation.

Avant d'effectuer ces mesures, nous avons pensé qu'il était utile de mesurer la conductivité des solutions de chlorure mercurique mises à la même dilution que celle utilisée dans les mesures.

Voici nos résultats :

TABLEAU N° XXI

Solution ' de Cl ₂ Hg N/10 en cc.	Eau distillée en cc.	Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Conductivités à 18°
2	18	20	(21 ± 0,4)10 ⁻⁶
5	15	50	(26,4 ± 0,5)10 ⁻⁶
10	10	100	(31,3 ± 0,6)10 ⁻⁶
15	5	150	(36,5 ± 0,7)10 ⁻⁶
20	0	200	(42,1 ± 0,8)10 ⁻⁶



COURBE VIII.

En représentant ces résultats sur un même graphique et en indiquant par une petite flèche l'erreur absolue, nous voyons que les points représentatifs se trouvent sensiblement sur une portion de droite.

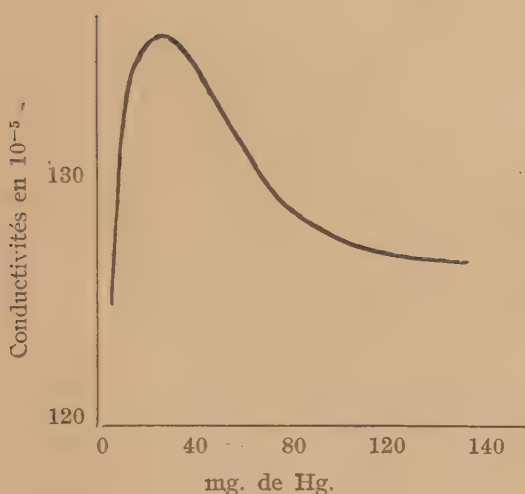
1° Conductivité du sérum additionné de chlorure mercurique.

Le flocculat obtenu après addition de chlorure mercurique est agité dans le tube avec une baguette en verre de façon à obtenir un précipité à grains les plus petits possible. Immédiatement après, on prend la conductivité de la suspension.

Voici deux séries d'expériences avec deux sérums différents.

TABLÉAU N° XXII

Sérum en cc.	Cl ₂ Hg N/10 en cc.	Eau distillée en cc.	Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Conductivités	
				Série 1	Série 2
2	0	18	0	(124 ± 2)10 ⁻⁵	(123 ± 2)10 ⁻⁵
2	0,5	17,5	5	(128 ± 2)10 ⁻⁵	
2	1	17	10	(129 ± 2)10 ⁻⁵	
2	2	16	20	(135 ± 2)10 ⁻⁵	
2	3	15	30	(132 ± 2)10 ⁻⁵	
2	4	14	40	(131 ± 2)10 ⁻⁵	(133 ± 3)10 ⁻⁵
2	6	12	60	(129 ± 2)10 ⁻⁵	
2	8	10	80		(127 ± 2)10 ⁻⁵
2	12	6	120		(127 ± 2)10 ⁻⁵
2	16	2	160		(129 ± 2)10 ⁻⁵
2	18	0	180		(126 ± 2)10 ⁻⁵



COURBE IX.

Ces résultats nous montrent que la conductivité passe par un maximum avec des teneurs voisines de 20 à 40 mg. de Hg^{++} . On n'observe donc plus ici la variation rectiligne que nous avons notée avec les solutions pures de chlorure mercurique, ce qui semble montrer que le sérum a une action différente selon le taux de chlorure mercurique qui lui est offert. Il nous paraît que si une combinaison au sens chimique du mot, se formait entre un constituant du sérum et le mercure, on devrait observer avec des teneurs inférieures à la dose donnant le maximum de précipité, une augmentation rectiligne de la conductivité.

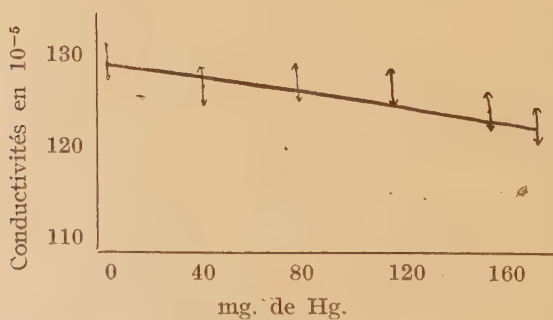
Toutefois, les variations de conductivité sont relativement faibles. L'apport de la solution de chlorure mercurique modifie légèrement, même ajoutée en proportions assez élevées, la conductivité du sérum. Comme avec ces dernières doses, on trouve des conductivités très voisines de celles du sérum pur, il semble bien que tout le chlorure mercurique soit fixé par le sérum sous forme insoluble, et que la fixation du mercure se fasse sur les constituants peu ou pas conducteurs du sérum, c'est-à-dire sur la partie protidique. La partie conductrice du sérum est surtout

constituée par le chlorure de Na. Or la conductivité du chlorure mercurique en présence d'une solution isotonique de chlorure de sodium, placée dans les mêmes conditions d'utilisation que le sérum, montre une diminution progressive de la conductivité du mélange au fur et à mesure que Hg^{++} augmente.

Voici nos résultats :

TABLEAU N° XXIII

ClNa en cc.	Cl ₂ Hg en cc.	Eau distillée en cc.	Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Conductivités à 18°
2	0	18	0	$(129 \pm 2)10^{-5}$
2	4	14	40	$(126 \pm 2)10^{-5}$
2	8	10	80	$(126 \pm 2)10^{-5}$
2	12	6	120	$(125 \pm 2)10^{-5}$
2	16	2	160	$(122 \pm 2)10^{-5}$
2	18	0	180	$(120 \pm 2)10^{-5}$



COURBE X.

2°) Conductivité des complexes mercuriels mis en suspension dans l'eau.

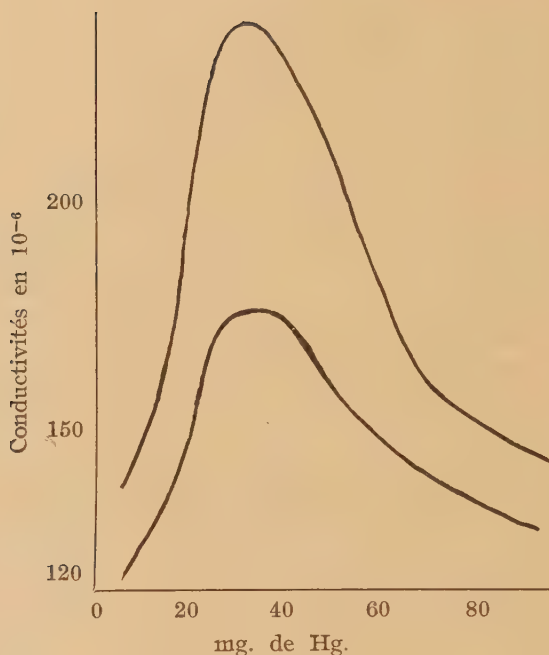
Même technique d'obtention des précipités. Après décantation, on met dans chaque tube, un volume d'eau distillée identique au volume initial : 10 cc. On agite avec une baguette le précipité dans l'eau distillée aussi régulièrement que possible, et on mesure les conductivités.

L'expérience est reprise 48 heures après. Après une nouvelle agitation, nous effectuons les mesures.

Ci-dessous les résultats et les courbes représentatives. La dilution finale du sérum est toujours de 1 pour 10.

TABLÉAU N° XXIV

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	Conductivités après la précipitation	Conductivités 48 heures après
10	(121 ± 2)10 ⁻⁶	(144 ± 3)10 ⁻⁶
20	(146 ± 2)10 ⁻⁶	(181 ± 3)10 ⁻⁶
30	(176 ± 2)10 ⁻⁶	(238 ± 5)10 ⁻⁶
40	(175 ± 3)10 ⁻⁶	
50	(161 ± 3)10 ⁻⁶	(168 ± 3)10 ⁻⁶
70	(147 ± 3)10 ⁻⁶	(160 ± 3)10 ⁻⁶
90	(130 ± 3)10 ⁻⁶	(150 ± 3)10 ⁻⁶



COURBES XI.

De ces résultats, il se dégage l'existence d'un maximum de conductivité avec des doses d'ion mercurique comprises entre 30 et 40 mg., ce qui correspond bien au maximum obtenu avec les conductivités des précipités in situ. Le complexe obtenu avec ces doses, présente donc un maximum d'ionisation et se différencie de ce fait, des complexes obtenus avec des doses inférieures ou supérieures.

Après un séjour de 48 heures de ces complexes dans l'eau distillée, la conductivité augmente pour chacun d'eux, preuve d'une ionisation. Ce qui est frappant et qui ressort très nettement de la comparaison des deux courbes, c'est qu'avec les complexes à fortes doses et à faibles doses d'ion mercurique, la conductivité augmente nettement et que cette augmentation est surtout marquée avec les complexes fournissant le maximum de conduc-

tivité, c'est-à-dire avec les doses de 30 à 40 mg. de Hg^{++} . Il semble encore que l'on doive noter ici une différenciation entre ces complexes.

Rappelons que dans ces expériences, nous avons mis le poids total de complexe recueilli, dans un même volume d'eau. Or, ce poids de complexe est différent selon la teneur d'ion mercurique utilisée pour la précipitation. Rappelons que ce poids va en augmentant avec le taux de mercure mis en œuvre jusqu'à obtention d'un palier pour des teneurs supérieures à 120 mg. d'ion mercurique. Ce poids différent du précipité ne semble pas intervenir dans les expériences précédentes puisqu'on obtient des conductivités voisines pour des teneurs faibles et des teneurs fortes de mercure. Néanmoins, pour nous mettre à l'abri de toute critique, nous avons recommencé ces expériences sur la conductivité des complexes en mettant en suspension dans l'eau distillée, le même poids des divers complexes obtenus. Nous avons pris, en outre, les conductivités de la suspension après agitation et les conductivités sur les liquides surnageants après centrifugation.

Voici nos résultats :

Sérum frais : $\text{pH} = 7.4$.

Le sérum, dilué au $1/10^e$ a été précipité par 10, 40, 60 et 80 mg. de Hg^{++} . 700 mg. de chaque précipité obtenu ont été mis en suspension dans 10 cc. d'eau distillée.

TABLEAU N° XXV
Conductivités mesurées sur le tout

Hg^{++} utilisé en mg.	10	40	60	80
1 heure après la précipitation	$(124 \pm 2)10^{-6}$	$(124 \pm 2)10^{-6}$	$(124 \pm 2)10^{-6}$	$(131 \pm 3)10^{-6}$
24 heures après la précipitation	$(124 \pm 2)10^{-6}$	$(131 \pm 3)10^{-6}$	$(148 \pm 3)10^{-6}$	$(150 \pm 3)10^{-6}$

TABLEAU N° XXVI

Conductivités mesurées sur le liquide surnageant

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	10	40	60	80
1 heure après la précipitation	(114 ± 2)10 ⁻⁶	(125 ± 2)10 ⁻⁶	(125 ± 2)10 ⁻⁶	(147 ± 3)10 ⁻⁶
24 heures après la précipitation	(118 ± 2)10 ⁻⁶	(129 ± 3)10 ⁻⁶	(143 ± 3)10 ⁻⁶	(148 ± 3)10 ⁻⁶
48 heures après la précipitation	(122 ± 2)10 ⁻⁶	(129 ± 3)10 ⁻⁶	(145 ± 3)10 ⁻⁶	(150 ± 3)10 ⁻⁶

Tout d'abord, constatons que les conductivités des suspensions sont sensiblement les mêmes sauf pour le dernier complexe obtenu avec 80 mg. d'ion mercurique, où l'on constate une légère augmentation de la conductivité. Pendant la conservation, les complexes s'ionisent, surtout les complexes provenant de taux élevés d'ion mercurique. Le phénomène est encore plus net, lorsqu'on examine les conductivités du liquide surnageant. La conductivité de ces liquides va en augmentant avec le taux d'ion mercurique mis en œuvre dans l'obtention du précipité. Après 24 heures, l'ionisation semble terminée, puisque les résultats obtenus après 48 heures sont sensiblement les mêmes.

Nous avons obtenu des résultats différents en opérant sur des sérums conservés à froid pendant quelque temps. Ainsi, avec un sérum conservé à 3-4 degrés pendant 48 heures, dont le pH était passé de 7,4 à 8,5, nous avons eu ces résultats :

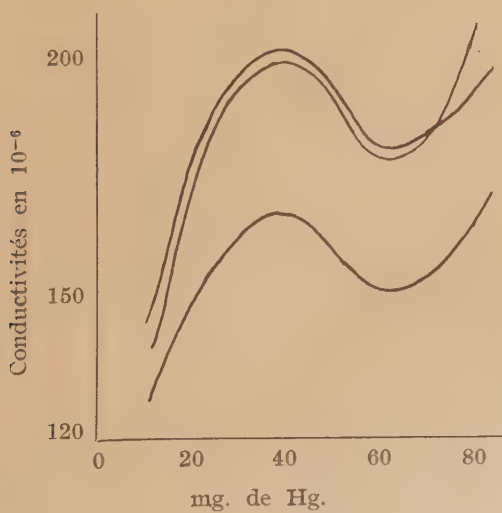
Sérum conservé — pH = 8,5.

700 mg. de précipité ont été mis en suspension dans 10 cc. d'eau distillée.

TABLEAU N° XXVII

Conductivités mesurées sur le tout

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	10	40	60	80
1 heure après la précipitation	(132 ± 3)10 ⁻⁶	(166 ± 3)10 ⁻⁶	(153 ± 3)10 ⁻⁶	(166 ± 3)10 ⁻⁶
48 heures après la précipitation	(138 ± 3)10 ⁻⁶	(200 ± 4)10 ⁻⁶	(181 ± 3)10 ⁻⁶	(204 ± 4)10 ⁻⁶
52 heures après la précipitation	(144 ± 3)10 ⁻⁶	(202 ± 4)10 ⁻⁶	(185 ± 3)10 ⁻⁶	(192 ± 3)10 ⁻⁶

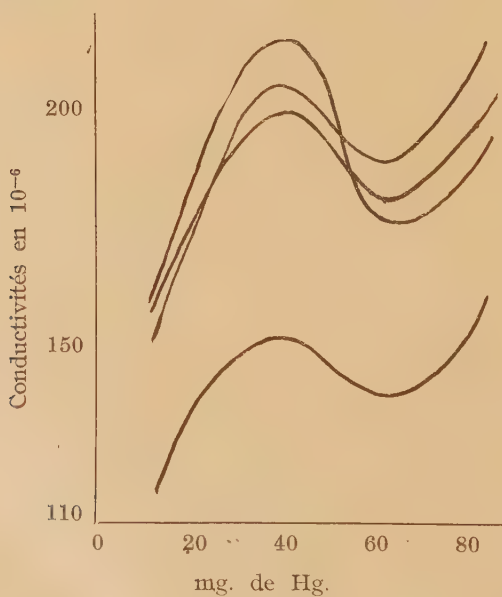


COURBES XII.

TABLEAU N° XXVIII

Conductivités mesurées sur le liquide surnageant

Hg ⁺⁺ utilisé en mg.	10	40	60	80
48 heures après la précipitation	(118 ± 2)10 ⁻⁶	(151 ± 3)10 ⁻⁶	(140 ± 2)10 ⁻⁶	(155 ± 3)10 ⁻⁶
52 heures après la précipitation	(156 ± 3)10 ⁻⁶	(212 ± 4)10 ⁻⁶	(178 ± 3)10 ⁻⁶	(187 ± 3)10 ⁻⁶
72 heures après la précipitation	(151 ± 3)10 ⁻⁶	(205 ± 4)10 ⁻⁶	(191 ± 3)10 ⁻⁶	(207 ± 4)10 ⁻⁶
96 heures après la précipitation	(155 ± 3)10 ⁻⁶	(203 ± 4)10 ⁻⁶	(180 ± 4)10 ⁻⁶	(196 ± 4)10 ⁻⁶



COURBES XIII.

Dans ce cas, la conductivité sur le précipité passe par un maximum avec le précipité à 40 mg. d'ion mercurique. Mais aussi, avec celui obtenu avec 80 mg. Pendant la conservation, ce complexe s'ionise également puisque la conductivité croît notablement, surtout avec les précipités à teneur en ion mercurique supérieure à 10 mg. Il semble qu'après 48 heures, l'ionisation du produit soit totale, le produit étant maintenu dans le même liquide.

En examinant les conductivités des liquides surnageants après centrifugation de ces complexes, les courbes représentatives présentent un aspect analogue aux précédentes. Maximum à 40 mg., diminution à 60, augmentation à 80 mg. De même, l'ionisation augmente en fonction du temps. Ici, on peut mieux saisir ce phénomène et constater qu'après 52 heures, l'ionisation est complète puisque les courbes représentatives après 52 heures et après 96 heures, se confondent aux erreurs expérimentales près.

En résumé, quels que soient les complexes obtenus, nous pouvons dire qu'ils présentent tous une certaine tendance à l'ionisation.

*Complexes mis en suspension dans l'eau distillée,
et à des températures différentes :*

Les conductivités sont prises uniquement sur les liquides surnageants. Pour mieux suivre l'ionisation du complexe, après chaque mesure, nous changerons l'eau distillée. Nous aurons soin de prendre exactement la conductivité de l'eau distillée utilisée, conductivité pouvant varier dans des limites assez grandes, par suite de sa conservation dans les ballons.

Technique :

Les précipités seront obtenus en traitant 1 cc. de sérum par 1 cc. de $\text{Cl}_2 \text{ Hg } \frac{\text{M}}{10}$ et 10 cc. de $\text{Cl}_2 \text{ Hg } \frac{\text{M}}{10}$.

Nous préparerons ainsi quatre tubes, deux tubes (1 et 2) avec une teneur en ion mercurique de 10 mg., deux autres (3 et 4) avec une teneur en ion mercurique de 100 mg.

Après centrifugation, le précipité est soigneusement décanté. 500 mg. de chaque précipité sont mis en suspension dans 10 cc. d'eau distillée ; les tubes 1 et 3 seront laissés à la température du laboratoire ; les tubes 2 et 4 seront portés à une température voisine de 40° et 50° pendant un quart d'heure environ.

Ci-dessous nos résultats :

TABLEAU N° XXIX

Temps en heures	I (15°)	II (40-50°)	III (15°)	IV (40-50°)
λ_{18} de l'eau distillée utilisée = $(3,3 \pm 0,1) 10^{-6}$				
SÉRIE I				
0	$(88 \pm 2)10^{-6}$	$(95 \pm 2)10^{-6}$	$(84 \pm 2)10^{-6}$	$(142 \pm 3)10^{-6}$
15	$(97 \pm 2)10^{-6}$	$(104 \pm 2)10^{-6}$	$(90 \pm 2)10^{-6}$	$(155 \pm 3)10^{-6}$
λ_{18} de l'eau distillée utilisée = $(4,7 \pm 0,1) 10^{-6}$				
SÉRIE II				
0	$(14,8 \pm 0,3)10^{-6}$	$(20,4 \pm 0,4)10^{-6}$	$(17,2 \pm 0,3)10^{-6}$	$(30,3 \pm 0,6)10^{-6}$
4	$(26,5 \pm 0,5)10^{-6}$	$(29,2 \pm 0,6)10^{-6}$	$(25,3 \pm 0,5)10^{-6}$	$(40,7 \pm 0,8)10^{-6}$
λ_{18} de l'eau distillée utilisée = $(3,8 \pm 0,1) 10^{-6}$				
SÉRIE III				
0	$(11,4 \pm 0,2)10^{-6}$	$(14,2 \pm 0,3)10^{-6}$	$(11,7 \pm 0,3)10^{-6}$	$(21,9 \pm 0,4)10^{-6}$
19	$(16,4 \pm 0,3)10^{-6}$	$(19,9 \pm 0,4)10^{-6}$	$(18,3 \pm 0,4)10^{-6}$	$(28,8 \pm 0,6)10^{-6}$
λ_{18} de l'eau distillée utilisée = $(4,1 \pm 0,1) 10^{-6}$				
SÉRIE IV				
0	$(7,6 \pm 0,2)10^{-6}$	$(8,4 \pm 0,2)10^{-6}$	$(9,9 \pm 0,2)10^{-6}$	$(14,1 \pm 0,3)10^{-6}$
17	$(8,2 \pm 0,2)10^{-6}$	$(9,1 \pm 0,2)10^{-6}$	$(10,8 \pm 0,2)10^{-6}$	$(15,4 \pm 0,3)10^{-6}$

Le premier fait qui se dégage nettement est le suivant : constatons une fois de plus que les complexes obtenus avec différents taux d'ion mercurique flocculant s'ionisent. La température influe sur cette ionisation ; même en utilisant une température moyenne (40-50), l'ionisation augmente, et elle est légèrement plus élevée lorsque le complexe est plus riche en ion mercurique.

On sait que dans beaucoup de cas, la conductivité peut présenter le phénomène de l'additivité. Par suite, si nous retranschons de la conductivité du mélange, la conductivité de l'eau distillée, nous pouvons obtenir ainsi la conductivité propre du complexe.

Du tableau précédent, nous pouvons tirer les résultats suivants:

TABLEAU N° XXX

	Complexe à 10 mg.		Complexe à 100 mg.	
	15°	40-50°	15°	40-50°
SÉRIE I	$(85 \pm 2)10^{-6}$	$(92 \pm 2)10^{-6}$	$(81 \pm 2)10^{-6}$	$(139 \pm 2)10^{-6}$
SÉRIE II	$(10,1 \pm 0,3)10^{-6}$	$(15,7 \pm 0,3)10^{-6}$	$(12,5 \pm 0,3)10^{-6}$	$(25,6 \pm 0,6)10^{-6}$
SÉRIE III	$(7,6 \pm 0,1)10^{-6}$	$(10,1 \pm 0,2)10^{-6}$	$(7,9 \pm 0,1)10^{-6}$	$(18,1 \pm 0,2)10^{-6}$
SÉRIE IV	$(3,5 \pm 0,1)10^{-6}$	$(4,3 \pm 0,1)10^{-6}$	$(5,8 \pm 0,1)10^{-6}$	$(10 \pm 0,2)10^{-6}$

La conductivité propre du complexe croît avec la température dans tous les cas.

A l'origine, le complexe a une conductivité beaucoup plus forte. Ce fait peut provenir tant de la conductivité propre du complexe que d'une certaine proportion de sels solubles adsorbés.

Les conductivités relativement faibles des séries II, III et IV proviennent d'abord, du séjour pendant 15 heures dans l'eau distillée, ce qui paraît enlever la majeure partie soluble et adsorbée du complexe. La mise en suspension dans une nouvelle quantité d'eau distillée entraîne néanmoins une ionisation nouvelle, mais celle-ci diminue à chaque changement. Comme les complexes correspondant à la série IV, c'est-à-dire des complexes qui ont séjourné au total 55 heures dans des eaux distillées renouvelées, possèdent des conductivités propres assez voisines de celles de l'eau distillée, nous pouvons admettre que les précipités, à ce moment-là, ne cèdent plus rien à l'eau distillée. Ceci nous permet de voir, que, dans les complexes obtenus, il y a une partie insoluble et une partie ionisable.

Nous pouvons d'autre part, calculer l'ionisation moyenne horaire pendant le séjour des complexes dans l'eau distillée.

Dans chaque série, il suffit de retrancher des conductivités au temps 0, les conductivités correspondantes à un temps déterminé, et de diviser par la durée de séjour dans l'eau distillée.

Nous ne tenons compte que des expériences pour lesquelles les séjours dans l'eau distillée sont voisins, afin de pouvoir comparer les résultats.

Voici les résultats calculés :

	Complexe à 10 mg.		Complexe à 100 mg.	
	15°	(40-50)	15°	(40-50)
Série I	0,6	0,6	0,4	0,8
Série III	0,26	0,3	0,35	0,36
Série IV	0,035	0,04	0,052	0,076

Comme on pouvait le prévoir, la vitesse d'ionisation diminue de l'expérience I à l'expérience IV, très nettement, c'est-à-dire diminue avec le temps de séjour dans l'eau distillée.

Dans les séries II, III et surtout IV, on observe, après la mise dans l'eau distillée et centrifugation, que le liquide surnageant reste toujours opalescent. Ceci fait penser au passage d'une partie du précipité sous forme colloïdale. En effet, cette opalescence qui s'observe après la perte d'une certaine quantité de sels ionisables du précipité, est très stable ; les particules qui la constituent ne sont pas sédimentées par centrifugation poussée et passent à travers les filtres.

Comme ce fait ne s'observe pas dans la série I, même après 15 heures de séjour dans l'eau distillée, on peut penser que le passage d'une certaine portion du précipité à l'état colloïdal ne peut s'effectuer que lorsque la majeure partie des sels solubles adsorbés a été enlevée.

Ces faits expliquent les difficultés que nous avons rencontrées dans la partie chimique de notre travail. Ainsi que nous l'avons dit, lorsque nous voulions recueillir les précipités sur un filtre pour les laver, le lavage entraînait toujours une perte dans le rendement, et les filtrats du deuxième lavage étaient opalescents. C'est pourquoi, nous avons été obligés d'établir le rendement pondéral par centrifugation poussée, suivie seulement d'une décantation soignée.

Notons enfin, qu'après ces passages dans l'eau distillée, les poids des complexes diminuent notablement (les pertes sont environ de 50 p. 100), preuve que la moitié au moins du précipité prend la forme colloïdale.

Ces complexes nous paraissent constitués par une partie suspensoïde insoluble, une partie colloïdale, et une partie ionisée.

La partie ionisable du précipité peut être due soit à la solubilité partielle du précipité, soit aux sels minéraux adsorbés par le coagulum, soit enfin aux deux.

C'est ce que nous avons essayé d'éclaircir par ce qui suit.

Dans l'étude du rendement pondéral, nous avons déjà constaté qu'une assez forte proportion de liquide était retenue par le complexe. Nous avons, dès lors, effectué l'expérience suivante :

nous avons préparé un complexe par précipitation du sérum par 180 mg. d'ion mercurique, dans les conditions habituelles de notre expérimentation (4 cc. de sérum et 36 cc. de solution $\frac{M}{10}$ de Cl_2Hg). Ce complexe, recueilli par centrifugation, soigneusement décanté, est mis en suspension dans 36 cc. d'eau distillée et agité avec soin. Après centrifugation, nous recueillons le liquide surnageant (liquide n° 1) et l'opération est recommencée une deuxième fois (liquide n° 2). Dans les liquides (1) et (2) nous dosons l'azote et le mercure.

Tout d'abord, indiquons qu'il n'y a pas d'azote dans les liquides surnageants provenant des suspensions du complexe dans l'eau distillée. Ce fait montre que le complexe du mercure avec les protéides du sérum est insoluble. Or, le liquide surnageant est, comme nous l'avons vu, nettement conducteur. Il y a donc eu dissolution d'une substance au moment de la mise en suspension dans l'eau distillée. Quelle peut être cette substance ? Elle ne peut être due qu'à une substance soluble adsorbée par le coagulum. Voici quelques faits qui semblent le prouver :

La quantité du précipité étant de 4 gr., la quantité d'ion mercurique fournie étant de 360 mg., nous avons obtenu les taux suivants de Hg^{++} :

50 mg. (liquide n° 1)

16 mg. (liquide n° 2)

traces indosables (liquide n° 3).

On obtient au total 66 mg. pour 4 gr., soit 16,5 mg. par gramme. En appelant pouvoir adsorbant, le taux d'ion mercurique fixé par gramme de substance, on a une valeur de 16,5 %

Nous avons essayé ensuite de comparer ce pouvoir adsorbant à celui d'un gel d'alumine. En prenant 4 gr. de ce gel d'alumine humide que nous mettons en contact avec 360 mg. d'ion mercurique, et en opérant avec ce gel comme avec les précipités mercuro-sériques, nous trouvons un pouvoir adsorbant de 20 %, peu différent du précédent.

Nous avons essayé de compléter ces essais en mettant à dialyser le complexe mercurio-sérique, après séparation de son milieu et premier contact avec l'eau distillée. La dialyse a été prolongée pendant 48 heures. Dans l'eau de la dialyse, nous avons dosé l'azote et le mercure. Il n'y a pas d'azote, mais il passe 14 mg. d'ion mercurique à travers le dialyseur, dans les conditions expérimentales habituelles. Ce mercure ionisé ne peut provenir que de la solution mercurielle adsorbée.

Nous avons complété par un dosage des chlorures. Voici nos résultats :

Liquide n° 1.

Cl^- 32 mg.

Hg^{++} 50 mg.

Cl^- correspondant à Hg^{++} 17 mg.

Donc restent 15 mg. de Cl^- .

Liquide n° 2.

Cl^- 7 mg. 7.

Hg^{++} 16 mg.

Cl^- correspondant à Hg^{++} 5 mg. 6.

Donc restent 2 mg. 1 de Cl^- .

Dans les deux cas, il y a donc une quantité d'ion Cl^- provenant d'une substance autre que le chlorure mercurique. On peut raisonnablement penser que ce chlore provient du chlorure de sodium du sérum, adsorbé par le coagulum.

Notre prise d'essai (4 cc. de sérum) renferme en moyenne 32 mg. de ClNa , en prenant le taux moyen de 8 gr. p. 1.000. L'ion Cl^- restant, exprimé en ClNa , donne 24 mg. de ClNa (nombre inférieur au taux de ClNa de la prise d'essai).

Par suite, le liquide adsorbé nous paraît surtout constitué par du chlorure mercurique et du chlorure de sodium.

Transport électrique.

Si nous plaçons une solution dans un champ électrique polarisé, nous constatons qu'il y a transport des particules colloïdales d'un pôle à l'autre. C'est le phénomène de la cataphorèse. Nous avons étudié ce phénomène successivement dans des complexes dialysés obtenus par précipitation de 2 cc. de sérum par 100 mg. d'ion mercurique, 10 mg. d'ion mercurique et enfin dans des complexes obtenus à des pH différents.

Nous rappelons ici la technique utilisée au laboratoire de Physique :

Technique.

On garnit les extrémités d'un tube en T (la branche horizontale ayant 1 cm. de diamètre et 10 cm. de longueur) d'un papier filtre maintenu par du fil au chinois, de façon à former un capuchon. On immerge à deux reprises chaque extrémité dans du collodion dilué obtenu en mélangeant dans un tube à essai une partie d'alcool absolu, 7 parties d'éther avec une quantité égale de collodion officinal. On laisse sécher quelques minutes et on immerge ensuite dans l'eau distillée pendant une dizaine de minutes environ. On retire et on laisse égoutter. On garnit le tube en T avec la suspension ou le liquide à étudier de façon à ce que la branche horizontale soit parfaitement remplie, sans bulle d'air, et que le liquide monte de quelques millimètres dans la branche centrale. On place ensuite ce tube dans une cuve à faces parallèles, remplie d'eau distillée, en ayant soin que le tube garni des membranes de collodion soit parfaitement horizontal. On place deux électrodes à quelques millimètres des membranes de collodion et on établit une différence de potentiel de 110 volts.

Rappelons que par ce dispositif, les électrolytes peuvent dialyser dans l'eau distillée et de ce fait, ne gênent pas le transport des particules ou des colloïdes.

On peut effectuer le transport électrique dans des tubes en U placés verticalement. Ce dispositif convient pour les suspensions très stables et surtout pour les sols. Avec nos suspensions dont les particules sont d'un diamètre relativement élevé, le transport était gêné par la formation et la chute de dépôt.

Résultats.

COMPLEXE A 100 mg.

Ce complexe a été obtenu par précipitation de 2 cc. de sérum par 100 mg. d'ion mercurique selon la technique indiquée au rendement pondéral, recueilli puis mis en suspension dans l'eau distillée et enfin soumis à la dialyse pendant 5 jours. Nous effectuons le transport sur le liquide dialysé non filtré, de façon à avoir l'ensemble des particules en suspension et des particules colloïdales et sur le liquide dialysé filtré sur Berzélius de façon à opérer uniquement sur la partie colloïdale du mélange.

1° *Non filtré* :

Dans le tube en T, le liquide au début de l'expérience est dense et trouble. Au bout d'une heure environ, la partie anodique paraît moins trouble, mais il est difficile d'apprécier cette différence. Pour faciliter l'appréciation de la différence de trouble, nous avons dilué le liquide au 1/4 avec de l'eau distillée et nous avons à nouveau effectué le transport. Nous avons alors observé un éclaircissement dans la partie anodique ; rien dans la partie médiane et dans la région cathodique. Le nettoyage du tube et l'observation des membranes de collodion nous montrent un amas très net de précipité dans la région cathodique.

2° *Filtré* :

Ici, il est plus facile de suivre les modifications que subit le liquide dans le tube, car il est moins dense et ne contient pas

en suspension de grosses particules comme dans la première expérience. Au bout d'un quart d'heure, le liquide s'éclaircit nettement dans la région positive. L'observation est moins nette dans la partie cathodique.

Demi-heure après, la région anodique présente peu de substance. La région cathodique montre, au contraire, des stries abondantes.

Une heure après, la région négative montre des stries et une opacité plus grande que la région positive. L'expérience est alors arrêtée. Avec une lame mince de rasoir, les membranes de collodion sont détachées du tube le plus nettement possible et les rondelles obtenues sont placées dans des tubes à essai contenant 10 cc. d'eau distillée environ. Le tube contenant celle provenant du pôle négatif montre un louche très net. Celui contenant celle du pôle positif est parfaitement limpide. Le complexe résultant de la précipitation de 2 cc. de sérum par 100 mg. d'ion mercurique est donc formé de particules électro-positives.

COMPLEXE A 10 mg.

Dialyse : 3 jours.

Nous avons fait le transport électrique sur la suspension dialysée non filtrée et sur la suspension dialysée filtrée.

1^o *Non filtrée* :

Les résultats obtenus au bout d'une heure sous 110 volts ont été identiques aux précédents.

2^o *Filtrée* :

Le filtrat s'est montré dans ce cas très légèrement opalescent. La proportion de particules transportées a été trop faible pour pouvoir être observée de visu.

En définitive, que le complexe ait été obtenu avec des taux différents d'ion mercurique, suspensoides et colloïdes sont char-

gés d'électricité positive. Nous avons essayé de compléter ces essais sur le transport en opérant sur un complexe obtenu avec une quantité d'ion mercurique intermédiaire et en ne dialysant le produit que pendant très peu de temps. Lorsqu'on effectue des dialyses prolongées, une transformation des colloïdes est à craindre. Nos produits dialysés pendant 3 ou 5 jours auraient pu se trouver dans ce cas. D'où notre essai sur un produit dialysé pendant peu de temps : une heure.

COMPLEXE A 80 mg.

La partie contenue dans le dialyseur est mise dans le tube en T comme précédemment. Au bout d'une heure, nous observons une couche épaisse de précipité à la partie cathodique et un dépôt abondant sur la membrane de collodion de la région cathodique. Cette expérience nous conduit donc aux mêmes conclusions que les précédentes.

Il nous a paru intéressant, après cette série d'expériences, de voir ce que devenait le transport électrique de complexes dialysés, obtenus dans les mêmes conditions de précipitation, mais à des pH différents. Le sérum a été amené à des pH différents par addition de PO_4KH_2 comme nous l'avons indiqué plus haut.

2 cc. de sérum sont précipités par 100 mg. d'ion mercurique, et chaque précipitation a lieu dans quatre tubes. Les pH des milieux sont : 7,6 - 6,7 - 5,5 - 4,9.

Après la précipitation, nous centrifugeons. Nous pesons alors, après décantation, un poids identique de précipité : 900 mg. Nous mettons en suspension chacun de ces précipités dans 10 cc. d'eau distillée. Nous agitons et mettons à dialyser contre 100 cc. d'eau distillée en ayant soin de changer l'eau distillée trois fois.

Nous avons effectué le transport 48 heures après le début de la dialyse sur les 3 premiers dialyseurs. Les résultats obtenus nous ont permis d'arriver aux mêmes conclusions que dans les cas précédents, les particules sont électropositives.

Le transport sur la suspension contenue dans le 4^e dialyseur n'a été fait que 10 jours après le début de la dialyse. L'expérience nous a donné exactement le même résultat.

En résumé, ces particules sont électro-positives :

1^o Le caractère électro-positif de ces particules est indépendant de la quantité d'ion mercurique ayant précipité le sérum.

2^o Il est indépendant de la durée de dialyse du complexe, puisque nous sommes arrivés à des résultats identiques avec des complexes dialysés pendant 1 heure, 48 heures, 3 jours, 5 jours et 10 jours.

3^o Il est indépendant du pH du milieu dans lequel s'effectue la précipitation. Nous avons toutefois noté une légère différence : la proportion de particules transportées pendant un même laps de temps, décroît approximativement avec le pH.

CONCLUSIONS

L'étude physico-chimique des complexes mercuro-sériques nous conduit, en définitive, aux conclusions suivantes :

En ce qui concerne le **rendement pondéral**, l'addition de chlorure mercurique en quantités croissantes, à un volume déterminé de sérum, donne des précipités, qui, à l'état *sec*, présentent un poids maximum avec 6 à 7 % d'ion métallique précipitant. A partir de cette dose, le poids de précipité sec obtenu reste sensiblement constant.

Lorsqu'on établit la variation du rendement pondéral en fonction de la variation du taux de mercure fourni, $\frac{\Delta \text{ R. P.}}{\Delta \text{ Hg}^{++}}$, cette variation n'est pas constante et présente un maximum avec des doses voisines de 4 % d'ion mercurique. Ceci semble déjà montrer que le complexe obtenu n'est pas uniquement le résultat d'une combinaison au sens chimique du mot.

Lorsqu'on examine la valeur du rendement pondéral dans le cas des précipités *humides*, on constate :

1° que ce rendement passe par un maximum avec un taux voisin de 6 % d'ion métallique, comme pour les précipités secs.

2° que la partie solide du coagulum fixe une proportion variable d'eau.

Comme au-delà de 6 % d'ion mercurique flocculant, les poids des complexes secs obtenus sont les mêmes, et que dans les précipités humides correspondants le taux de liquide fixé est différent, nous pouvons admettre un pouvoir adsorbant différent de ces divers précipités. On peut ainsi penser à une différence de constitution physique de ces complexes.

Le **dosage de l'azote** dans le liquide surnageant le complexe montre que la presque totalité des protides du sérum est entraînée à partir d'un taux d'ion mercurique précipitant voisin de 5 à 6 %. Nous avons vérifié que l'azote restant n'est pas de l'azote protéique. Ceci confirme les faits déjà connus sur le pouvoir défécant des sels mercuriels.

En ce qui concerne le **tanx de mercure** trouvé dans le coagulum, il faut distinguer le mercure du complexe et l'ion mercurique provenant de la solution adsorbée par le complexe.

La proportion de mercure du complexe est sensiblement maximum avec des pourcentages d'ion mercurique flocculant de 6 à 7 %.

Le rapport $\frac{\text{Hg}^{++} \text{ du complexe}}{\text{Hg}^{++} \text{ fourni}}$ indique, que le pourcentage de Hg^{++} fixé est d'autant plus élevé que la quantité d'ion mercurique fournie est plus faible ; les lois de l'adsorption interviennent donc dans l'édification de ce complexe.

D'autre part, le rapport $\frac{\text{Hg}^{++} \text{ du précipité}}{\text{Azote du précipité}}$, pour les divers complexes, donne des valeurs assez voisines. Toutefois un maximum apparaît avec des taux d'ion mercurique voisins de 6 %. Cette légère variation du rapport ne semble pas suffisante pour rejeter toute idée de combinaison.

L'étude de la **vitesse de floculation** c'est-à-dire la vitesse de chute du coagulum formé au sein du sérum, nous a permis de confirmer les résultats de la partie chimique. C'est ainsi, d'une part, que nous avons constaté que les liquides surnageants, après dépôt du coagulum, limpides ou filtrés si besoin, renferment de l'azote coagulable, c'est-à-dire de l'azote protéique,

tant que le taux d'ion mercurique précipitant ne dépasse pas 6 %. D'autre part, la comparaison même des vitesses de floculation des divers coagulums obtenus, soit avec des taux d'ion mercurique différents, soit dans des milieux de pH différents, permet de dire que les complexes mercuro-sériques doivent avoir une constitution physique qui varie avec la quantité d'agent précipitant et l'état ionique du milieu.

Les complexes mis en suspension dans l'eau distillée sont dialysables en partie. On suit aisément cette **dialyse** par des mesures de conductivité. Que l'on dialyse, soit contre un volume élevé d'eau distillée mis en une fois, soit contre de petits volumes d'eau distillée fréquemment renouvelés, les complexes ne cèdent plus rien au dialyseur au bout d'une soixantaine d'heures environ. Ces complexes nous apparaissent donc déjà comme constitués par une partie insoluble, et par une partie adsorbée dialysable.

Les mesures de **conductivité** des complexes au sein même du sérum, montrent l'existence d'une variation non rectiligne. L'addition de l'ion mercurique à doses élevées, ne provoque pas une modification importante de la conductivité : la conductivité de l'ensemble reste toujours voisine de celle du sérum seul, ce qui montre que la fixation du Hg^{++} se fait sur des constituants peu ou pas conducteurs du sérum, c'est-à-dire sur la partie protidique.

En isolant les précipités, et en les mettant en suspension dans de l'eau distillée, on constate que tous ces complexes s'ionisent. Ceux fournis avec des taux d'ion flocculant voisins de 3 % présentent un maximum de conductivité. Le séjour dans l'eau distillée montre une augmentation de l'ionisation en fonction du temps, la conductivité atteignant une limite au bout de cinquante heures environ. Ainsi, tous les précipités mercuro-sériques obtenus présentent une tendance à l'ionisation. Reste à savoir si elle est due à une solubilisation du coagulum ou à la libération d'ions adsorbés.

Le coagulum mis en suspension dans l'eau distillée abandonnant à celle-ci une certaine quantité d'ions, on conçoit qu'un

équilibre s'établit au bout de quelque temps. Mais si l'on a soin de renouveler l'eau distillée au cours des essais, on constate encore, même à des températures différentes, que la conductivité diminue progressivement. En outre, en tenant compte de la conductivité de l'eau distillée, on constate que la conductivité propre du coagulum atteint des valeurs voisines de celles de l'eau distillée au bout de cinquante heures environ.

Le même coagulum étant mis en suspension dans de l'eau distillée renouvelée, on constate un fait nouveau : le coagulum ayant cédé la majeure partie des produits ionisables, un colloïde prend naissance. La solution colloïdale fournie par le coagulum entraîne une perte notable du poids de celui-ci, puisqu'au bout de cinquante heures de séjour dans diverses eaux distillées, le poids du coagulum diminue de 50 % environ. Nous avons vérifié que la partie ionisable du complexe était exclusivement minérale et constituée par de l'ion mercurique et de l'ion Cl^- en excès.

En ce qui concerne la partie insoluble et la partie colloïdale du complexe, le **transport électrique** montre que les particules constitutives sont électropositives.

Ainsi, les complexes mercuro-sériques nous apparaissent comme constitués par une partie insoluble mercuro-protéique dans laquelle le mercure est combiné aux protéides, une partie colloïdale électropositive de même nature et une partie ionisable adsorbée. Cette dernière est surtout constituée par du chlorure mercurique et du chlorure de sodium.

Dans les divers complexes mercuro-sériques obtenus en faisant varier soit le taux d'ion mercurique flocculant, soit le pH du milieu, on trouve une constitution analogue ; mais les proportions des trois parties constitutives varient d'un complexe à l'autre.

En outre, la texture physique de ces complexes, en particulier la grosseur des particules solides est différente.

Entreprise sur des sérums humains, normaux ou pathologiques, cette étude présenterait un intérêt certainement plus grand. Sur quelle partie du complexe, partie mercuro-protéique, colloïdale ou adsorbée, se trouvent fixés les anticorps du sérum ? Ceci mériterait d'être mis en lumière. Ce travail est en voie d'exécution par un de nos camarades du laboratoire de M. le Professeur CANALS.

La relative facilité avec laquelle le coagulum peut passer, après la perte d'un certain taux de sels ionisés sous forme colloïdale, peut être utilisée, le cas échéant, pour l'obtention d'un produit pharmaceutique. Des recherches sont également poussées dans ce sens.



BIBLIOGRAPHIE

- AUGUSTI SELIM. — Sur une méthode rapide et précise pour la détermination quantitative du mercure. (*Gazeta Chimica Italiana*, 1935.)
- BOIVIN. — Microdosage de l'azote par destruction sulfurique des substances organiques. (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1929, p. 1344.)
- DIACONO (H.) — Pouvoir immunigène de certains complexes métalloprotéiques solubles, issus du sérum anti-rouget. (*C. R. Soc. Biol.*, 1935, p. 699.)
- Pouvoir antitoxique de certains complexes métalloprotéiques issus du sérum antitétanique et du sérum antidiphthérique. (*C. R. Soc. Biol.*, 1935, p. 801.)
- Comportement sérologique et propriétés immunologiques de complexes métalloprotéiques dissous, provenant de la combinaison de ces sels et de certains antisérums. (*Bull. des Biologistes Pharmaciens*, année 1936, n° 33, 2^e trimestre.)
- DIACONO (H.) et DURAND (Roger). — Comportement sérologique de certains complexes métalloprotéiques. (*C. R. Soc. Biol.*, 1937, p. 828.)

- DIACONO (H.) — Conservation des anticorps hémolytiques dans les complexes Hg protéiques issus des sérums de cobaye anti-mouton. (*C. R. Soc. Biol.*, 1937, p. 834.)
- JESSERER et LIEBEN. — Etude à propos de la réaction du buiret. (*Bioche. z.*, 1938, 297-369-378. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, p. 175.)
- LAURENS. — Etude de quelques complexes cupro-sériques. (*Thèse*, Montpellier, 1940.)
- LEBEAU et COURTOIS. — Traité de Pharmacie chimique. (1938, 2^e édition, p. 1046.)
- LEVALTIER. — Recherches sur le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl. (*Thèse*, Paris, 1924.)
- RATHERY et FERROIR. — La réaction de Takata. (*Paris Médical*, 1^{er} août 1936, p. 83.)
- VOTOCEK et KASPAREK. — Sur le titrage de l'ion mercurique (Hg^{++}) par l'ion Cl^{-} et son application à l'analyse du cinabre et des denrées organiques du mercure. (*Bull. Soc. Chim.*, 1923, p. 110.)
-

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	7
Introduction	9
Rendement pondéral	11
Etude chimique des complexes	17
Méthodes analytiques suivies	17
Dosage de l'azote	17
Dosage du mercure	18
Application de ces dosages au sérum et aux complexes....	26
Dosage de l'azote total	26
Dosage du mercure	29
Etude physico-chimique des complexes	35
Vitesse de floculation	35
Action du mercure à taux constant et à pH croissant.	40
Action du mercure à des taux différents et à pH constant	41
Conclusions	49

Dialyse	51
Conductivité	55
1 ^o Conductivité du sérum additionné de chlorure mercurique	60
2 ^o Conductivité des complexes mercuriels mis en sus- pension dans l'eau	63
Complexes mis en suspension dans l'eau et à des températures différentes	69
Transport électrique	76
Technique	76
Résultats	77
Conclusions	81
Bibliographie	87

En ma qualité de censeur de
tour j'ai lu la Thèse ayant pour
titre :

*Étude physico-chimique de quel-
ques complexes mercuro-sériques,*

par Simone CALLON.

Je pense que la Faculté peut en
permettre l'impression.

Montpellier, le 14 Février 1942.

Le Professeur,
E. CANALS.

Vu :

Montpellier, le 18 Février 1942.

Le Doyen :

ASTRUC.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 19 Février 1942.

Le Recteur,

SARRAILH.

